

CERTIFICATE OF MAILING

I hereby certify that this paper (along with any paper referred to as being attached or enclosed) is being deposited with the United States Postal Service on the date shown below with sufficient postage as first class mail in an envelope addressed to MAIL STOP PATENT APPLICATION, Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.

Pamela Shirling
Type or print name

Pamela Shirling
Signature

October 22, 2003
Date

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF

BOEGER ET AL.

APPLICATION NO: 09/728,184

FILED: DECEMBER 2, 2000

FOR: **CARBOXYLIC ACID DERIVATIVES**

Art Unit: 1624

Confirmation No. 4501

MAIL STOP PATENT APPLICATION

Commissioner for Patents

P.O. BOX 1450

Alexandria, VA 22313-1450

CLAIM OF PRIORITY UNDER 35 USC §119

Sir:

Applicants in the above-identified application hereby claim priority under the International Convention of Application No. CH 1195/98, filed on June 2, 1998. This application is acknowledged in the Declaration of the instant case.

The certified copy of said application, along with its English translation, is submitted herewith.

Respectfully submitted,

USPTO Customer No. 26748
Syngenta Crop Protection, Inc.
Patent and Trademark Dept.
410 Swing Road
Greensboro, NC 27409
(336) 632-7586
Date: **October 22, 2003**

Thomas Hamilton
Thomas Hamilton
Attorney for Applicants
Reg. No. 40,464

THIS PAGE BLANK (USPTO)





**SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
CONFÉDÉRATION SUISSE
CONFEDERAZIONE SVIZZERA**

Bescheinigung

Die beiliegenden Akten stimmen mit den ursprünglichen technischen Unterlagen des auf der nächsten Seite bezeichneten Patentgesuches für die Schweiz und Liechtenstein überein. Die Schweiz und das Fürstentum Liechtenstein bilden ein einheitliches Schutzgebiet. Der Schutz kann deshalb nur für beide Länder gemeinsam beantragt werden.

Attestation

Les documents ci-joints sont conformes aux pièces techniques originales de la demande de brevet pour la Suisse et le Liechtenstein spécifiée à la page suivante. La Suisse et la Principauté de Liechtenstein constituent un territoire unitaire de protection. La protection ne peut donc être revendiquée que pour l'ensemble des deux Etats.

Attestazione

Gli uniti documenti sono conformi agli atti tecnici originali della domanda di brevetto per la Svizzera e il Liechtenstein specificata nella pagina seguente. La Svizzera e il Principato di Liechtenstein formano un unico territorio di protezione. La protezione può dunque essere rivendicata solamente per l'insieme dei due Stati.

Bern, 10. März 1999

Eidgenössisches Institut für Geistiges Eigentum
Institut Fédéral de la Propriété Intellectuelle
Istituto Federale della Proprietà Intellettuale

Patentverfahren
Administration des brevets
Amministrazione dei brevetti

U. Kohler



1999 19 Propriété Intellectuelle
L'Institut

Patentgesuch Nr. 1998 1195/98

HINTERLEGUNGSBESCHEINIGUNG (Art. 46 Abs. 5 PatV)

Das Eidgenössische Institut für Geistiges Eigentum bescheinigt den Eingang des unten näher bezeichneten schweizerischen Patentgesuches.

Titel:
Organische Verbindungen.

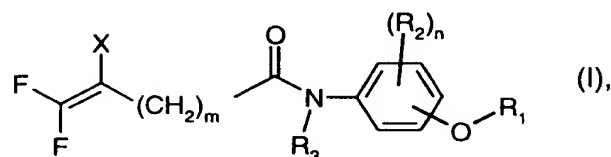
Patentbewerber:
Novartis AG
Schwarzwaldallee 215
4058 Basel

Anmeldedatum: 02.06.1998

Voraussichtliche Klassen: A01N, C07C

Organische Verbindungen

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Verbindung der Formel



worin

R_1 Halogen- C_1 - C_6 -alkyl; Halogen- C_2 - C_6 -alkenyl; Halogen- C_3 - C_6 -alkinyl;

R_2 Halogen, Nitro, Cyano, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_2 - C_6 -Alkenyl, C_2 - C_6 -Alkinyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_3 - C_6 -Alkenyloxy, Halogen- C_1 - C_{10} -Alkyl, Halogen- C_2 - C_6 -Alkenyl, Halogen- C_1 - C_6 -Alkoxy, C_3 - C_6 -Alkinyloxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, Di- $(C_1$ - C_4 -alkyl)amin, worin die beiden Alkylgruppen voneinander unabhängig sind; Aryl, Aryloxy, Arylthio, oder substituiertes Aryl, Aryloxy oder Arylthio;

R_3 Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_{10} -Alkyl; oder Benzyl, worin der Phenylring gegebenenfalls einfach mit einem Substituenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitro, Halogen, $-CF_3$, $-CN$ oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiert ist;

m 1, 3, 5, 7 oder 9;

n 0, 1, 2, 3 oder 4; und

X Wasserstoff, Fluor oder Methyl bedeutet;

in freier Form oder in Salzform,

mit der Massgabe, dass m nicht 1 ist, wenn X und R_3 Wasserstoff, n 0 und $-OR_1$ 4-Trifluormethoxy bedeutet;

ein Verfahren zur Herstellung und die Verwendung dieser Verbindungen, Schädlingsbekämpfungsmittel, deren Wirkstoff aus diesen Verbindungen, in freier Form oder in agrochemisch verwendbarer Salzform, ausgewählt ist, ein Verfahren zur Herstellung und die Verwendung dieser Mittel, mit diesen Mitteln behandeltes pflanzliches Vermehrungsgut und ein Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen.

In der Literatur werden gewisse Halogenvinylcarbonsäurederivate als Wirkstoffe in Schädlingsbekämpfungsmitteln vorgeschlagen. Die biologischen Eigenschaften dieser bekannten Verbindungen vermögen auf dem Gebiet der Schädlingsbekämpfung jedoch nicht voll zu befriedigen, weshalb das Bedürfnis besteht, weitere Verbindungen mit schädlingsbekämpfenden Eigenschaften, insbesondere zur Bekämpfung von Insekten und Vertretern

der Ordnung Acarina, zur Verfügung zu stellen, wobei diese Aufgabe erfindungsgemäss durch die Bereitstellung der vorliegenden Verbindungen der Formel (I) gelöst wird.

Die Verbindungen der Formel (I) können Salze mit Basen bilden. Geeignete Salze mit Basen sind beispielsweise Metallsalze, wie Alkali- oder Erdalkalimetallsalze, z.B. Natrium-, Kalium- oder Magnesiumsalze, oder Salze mit Ammoniak oder einem organischen Amin, wie Morpholin, Piperidin, Pyrrolidin, einem Mono-, Di- oder Triniederalkylamin, z.B. Ethyl-, Diethyl-, Triethyl- oder Dimethyl-propyl-amin, oder einem Mono-, Di- oder Trihydroxy-niederalkylamin, z.B. Mono-, Di- oder Triethanolamin. Bevorzugt sind im Rahmen der Erfindung agrochemisch vorteilhafte Salze; umfasst sind aber auch weitere Salze, die beispielsweise für die Isolierung bzw. Reinigung von freien Verbindungen der Formel (I) oder deren agrochemisch verwendbaren Salzen eingesetzt werden. Unter dem Ausdruck "Verbindungen der Formel (I)" sind somit vorstehend und nachfolgend sowohl die freien Verbindungen der Formel (I) als auch ihre Salze zu verstehen. Bevorzugt ist jeweils die freie Form.

Die vor- und nachstehend verwendeten Allgemeinbegriffe haben, sofern nicht abweichend definiert, die nachfolgend aufgeführten Bedeutungen.

Halogen - als Gruppe per se sowie als Strukturelement von anderen Gruppen und Verbindungen, wie von Halogenalkyl, Halogencycloalkyl, Halogenalkenyl, Halogenalkinyl und Halogenalkoxy, - ist Fluor, Chlor, Brom oder Iod, insbesondere Fluor, Chlor oder Brom, vor allem Fluor oder Chlor, insbesondere Chlor.

Kohlenstoffhaltige Gruppen und Verbindungen enthalten, sofern nicht abweichend definiert, jeweils 1 bis und mit 20, vorzugsweise 1 bis und mit 18, vor allem 1 bis und mit 10, besonders 1 bis und mit 6, vor allem 1 bis und mit 4, besonders 1 bis und mit 3, insbesondere 1 oder 2, Kohlenstoffatome, ganz besonders bevorzugt ist Methyl.

Alkyl - als Gruppe per se sowie als Strukturelement von anderen Gruppen und Verbindungen, wie beispielsweise von Halogenalkyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, Halogenalkoxy, Alkoxycarbonyl, Alkylthio, Halogenalkylthio, Alkylsulfonyl und Alkylsulfonyloxy ist - jeweils unter gebührender Berücksichtigung der von Fall zu Fall umfassten Anzahl der in der entsprechenden Gruppe oder Verbindung enthaltenen Kohlenstoffatome - entweder geradkettig, z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, n-Hexyl, n-Octyl, n-Decyl, n-Dodecyl, n-Hexadecyl

oder n-Octadecyl, oder verzweigt, z.B. Isopropyl, Isobutyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, Isopentyl, Neopentyl oder Isohexyl.

Alkenyl und Alkynyl - als Gruppen per se sowie als Strukturelemente von anderen Gruppen und Verbindungen, wie von Halogenalkenyl, Halogenalkynyl, Alkenyloxy, Halogenalkenyloxy, Alkinyloxy oder Halogenalkinyloxy - sind geradkettig oder verzweigt und enthalten jeweils zwei oder vorzugsweise eine ungesättigte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung(en). Beispielhaft genannt seien Vinyl, Prop-2-en-1-yl, 2-Methylprop-2-en-1-yl, But-2-en-1-yl, But-3-en-1-yl, Prop-2-in-1-yl, But-2-in-1-yl und But-3-in-1-yl.

Cycloalkyl - als Gruppe per se sowie als Strukturelement von anderen Gruppen und Verbindungen, wie beispielsweise von Alkyl - ist Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl und Cyclooctyl. Bevorzugt sind Cyclopropyl, Cyclopentyl und Cyclohexyl.

Halogensubstituierte kohlenstoffhaltige Gruppen und Verbindungen, wie Halogenalkyl und Halogenalkoxy, können teilweise halogeniert oder perhalogeniert sein, wobei im Falle von Mehrfach-Halogenierung die Halogensubstituenten gleich oder verschieden sein können. Beispiele für Halogenalkyl - als Gruppe per se sowie als Strukturelement von anderen Gruppen und Verbindungen, wie von Halogenalkoxy, - sind das ein- bis dreifach durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituierte Methyl, wie CHF_2 , CF_3 oder CH_2Cl ; das ein- bis fünffach durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituierte Ethyl, wie CH_2CF_3 , CF_2CF_3 , CF_2CCl_3 , CF_2CHCl_2 , CF_2CHF_2 , CF_2CFCl_2 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, CF_2CHBr_2 , CF_2CHClF , CF_2CHBrF oder CClFCHClF ; das ein- bis siebenfach durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituierte Propyl oder Isopropyl, wie $\text{CH}_2\text{CHBrCH}_2\text{Br}$, $\text{CF}_2\text{CHFCF}_3$, $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, $\text{CH}(\text{CF}_3)_2$ oder $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$; und das ein- bis neunfach durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituierte Butyl oder eines seiner Isomeren, wie $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CHFCF}_3$, $\text{CF}_2(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$ oder $\text{CH}_2(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$.

Aryl bedeutet Phenyl oder Naphthyl, bevorzugt ist Phenyl.

Bevorzugte Ausführungsformen im Rahmen der Erfindung sind

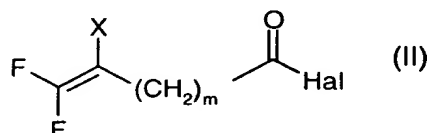
a) eine Verbindung der Formel (I), worin R_1 Halogen- C_1 - C_3 -alkyl oder Halogen- C_3 - C_6 -alkenyl; bevorzugt Halogen- C_1 - C_2 -Alkyl, besonders 2-Chlor-1,1,2-trifluorethyl oder 1,1,2,2-Tetrafluorethyl; vor allem in der 4-Position ist;

- b) eine Verbindung der Formel (I), worin R_2 Halogen oder C_1 - C_4 -Alkyl, vor allem Fluor, Chlor, Methyl oder Isopropyl; besonders Methyl oder Isopropyl; bevorzugt in der 2-Position bedeutet;
- c) eine Verbindung der Formel (I), worin m 3 ist;
- d) eine Verbindung der Formel (I), worin n 0, 1, 2 oder 3; bevorzugt 0, 1 oder 2; besonders 0 oder 1, vor allem 1 ist;
- e) eine Verbindung der Formel (I), worin R_3 Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl, besonders Wasserstoff bedeutet;
- f) eine Verbindung der Formel (I), worin X Wasserstoff oder Fluor, besonders Wasserstoff ist.

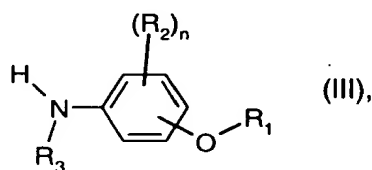
Insbesondere bevorzugt sind im Rahmen der Erfindung die in den Tabelle 1 und 2 aufgeführten Verbindungen der Formel (I).

Als weiterer Gegenstand der Erfindung ist das Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I), in freier Form oder in Salzform, z.B. dadurch gekennzeichnet, dass man

- a) eine Verbindung der Formel



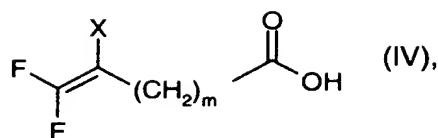
worin X und m die für die Formel (I) angegebenen Bedeutungen haben und Hal für Halogen, vorzugsweise Chlor oder Brom steht, gegebenenfalls in einem inerten Lösungsmittel und in Gegenwart eines säurebindenden Mittels, mit einer Verbindung der Formel



worin R_1 , R_2 , R_3 und n die für die Formel (I) angegebenen Bedeutungen haben, oder gegebenenfalls einem Salz davon umsetzt, oder

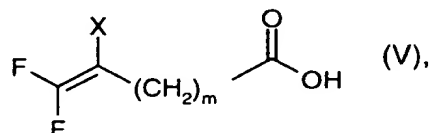
- b) eine Verbindung der Formel

- 5 -



worin X und m die für die Formel (I) angegebenen Bedeutungen haben, gegebenenfalls in Gegenwart eines Kondensationsmittels oder eines wasserentziehenden Mittels, mit einer Verbindung der Formel (III) oder einem Salz davon umgesetzt; oder

c) eine Verbindung der Formel



worin X und m die für die Formel (I) angegebenen Bedeutungen haben, mit einer Verbindung der Formel (III) oder einem Salz davon umgesetzt;

und/oder, wenn erwünscht, eine verfahrensgemäss oder auf andere Weise erhältliche Verbindung der Formel (I), in freier Form oder in Salzform, in eine andere Verbindung der Formel (I) überführt, ein verfahrensgemäss erhältliches Gemisch von Isomeren auftrennt und das gewünschte Isomere isoliert und/oder eine verfahrensgemäss oder auf andere Weise erhältliche freie Verbindung der Formel (I) in ein Salz oder ein verfahrensgemäss oder auf andere Weise erhältliches Salz einer Verbindung der Formel (I) in die freie Verbindung der Formel (I) oder in ein anderes Salz überführt.

Die vor- und nachstehend aufgeführten Ausgangsmaterialien der Formeln (II), (III), (IV) und (V), die für die Herstellung der Verbindungen der Formel (I), in freier Form oder in Salzform, verwendet werden, sind bekannt oder können nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden.

Die vor- und nachstehend beschriebenen Umsetzungen werden in an sich bekannter Weise durchgeführt, z.B. in Ab- oder gegebenenfalls in Anwesenheit eines geeigneten Lösungs- oder Verdünnungsmittels oder eines Gemisches derselben, wobei man je nach Bedarf unter Kühlen, bei Raumtemperatur oder unter Erwärmen, z.B. in einem Temperaturbereich von etwa -80°C bis zur Siedetemperatur des Reaktionsgemisches, vorzugsweise von etwa -20°C bis etwa +150°C, und, falls erforderlich, in einem geschlossenen Gefäss, unter Druck,

in einer Inertgasatmosphäre und/oder unter wasserfreien Bedingungen arbeitet. Besonders vorteilhafte Reaktionsbedingungen können den Beispielen entnommen werden.

Die Umsetzung des Verfahrens a) erfolgt vorzugsweise in einem inerten, hydroxylgruppenfreien Lösungsmittel in Anwesenheit einer organischen Base, wie zum Beispiel Pyridin, 4-Dimethylaminopyridin, 4-Pyrrolidinopyridin, Lutidin, Collidin, Trialkylamin, N,N-Dialkylanilin, oder einer bicyclischen, nicht nucleophilen Base wie 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO), 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en (DBN) oder 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (1,5-5) (DBU). Die Reaktion wird im allgemeinen bei Temperaturen von -30°C bis +70°C, vorzugsweise von -10°C bis +50°C durchgeführt. Man arbeitet dabei zweckmässigerweise in Gegenwart eines reaktionsinerten Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches. Es eignen sich hierfür beispielsweise aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, Xylole, Petrolether, Hexan; halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Chlorbenzol, Methylenchlorid, Ethylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenwasserstoff, Tetra-chlorethylen; Ether und etherartige Verbindungen wie Dialkylether (Diethylether, Diisopropylether, tert-Butylmethylether usw.), Anisol, Dioxan, Tetrahydrofuran; Nitrile wie Acetonitril, Propionitril; Ester wie Ethylacetat (Essigsäureethylester), Propylacetat oder Butylacetat; Ketone wie Aceton, Diethylketon, Methyl-ethylketon oder Methylisobutylketon; und Gemische solcher Lösungsmittel untereinander. Man kann die Reaktion aber auch im Ueber-schuss einer der oben genannten Basen durchführen, oder anstelle der Base kann auch ein zweites Äquivalent oder auch ein grösserer Ueberschuss der Verbindung der Formel (III) eingesetzt werden. Die Umsetzung wird unter dem Druck der Umgebung durchgeführt, wenngleich sie auch bei erhöhtem oder vermindertem Druck durchgeführt werden könnte.

Bei der Verfahrensvariante b) wird die Reaktion vorteilhafterweise in Gegenwart eines Kondensationsmittels, wie beispielsweise Phosphorigsäure-dichlorid-phenylester, Benzolphosphonsäuredichlorid, 2,4,6-Trichlor-s-triazin, Kohlensäure-diimidazolid, eines Carbodiimids wie Dicyclohexylcarbodiimid (DCC), Aluminiumoxid, Titan-tetrachlorid, 2,2,4,4,6,6-Hexachlor-1,3,5-triazatriphosphorin oder Chlorameisen-säureniederalkylester, wie Chlorameisensäureisobutylester, durchgeführt. Zweck-mässigerweise wird die Reaktion in Gegenwart eines reaktionsinerten Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches bei Temperaturen von -30°C bis +70°C, vorzugsweise -10°C bis +50°C durchgeführt. Man arbeitet bevorzugt in Gegenwart einer Base wie beispielsweise in Gegenwart eines

organischen Amins wie eines Trialkylamins (Trimethylamin, Triethylamin, Trisopropylamin oder Diisopropylethylamin), eines Pyridins (Pyridin selbst, 4-Dimethylaminopyridin oder 4-Pyrroli-dinopyridin), eines Morpholins (N-Methylmorpholin) oder eines N,N-Dialkylanilins (N,N-Dimethylanilin oder N-Methyl-N-ethylanilin). Als Lösungsmittel eignen sich hierfür beispielsweise aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, Xylol, Petrolether, Hexan; halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Chlorbenzol, Methylenchlorid, Ethylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Tetrachlor-ethylen; Ether wie Dialkylether (Diethylether, Diisopropylether, tert.-Butylmethylether usw.), Anisol, Dioxan, Tetrahydrofuran; Nitrile wie Acetonitril, Propionitril; Ester wie Ethylacetat (Essigsäureethylester), Propylacetat oder Butylacetat; und Gemische solcher Lösungsmittel untereinander.

Bei der Verfahrensvariante c) werden die Reaktaktanden zweckmässigerweise in Gegenwart eines reaktionsinerten Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches bei Temperaturen von 0° bis +120°C, vorzugsweise 50°C bis + 100°C, durchgeführt. Als Lösungsmittel kommen die gleichen in Frage wie die unter der Variante a) erwähnten.

Verfahrensgemäss oder auf andere Weise erhältliche Verbindungen der Formel (I) können in an sich bekannter Weise in andere Verbindungen der Formel (I) überführt werden, indem man einen oder mehrere Substituenten der Ausgangsverbindung der Formel (I) in üblicher Weise durch (einen) andere(n) erfindungsgemässe(n) Substituenten ersetzt.

Es ist dabei, je nach Wahl der dafür jeweils geeigneten Reaktionsbedingungen und Ausgangsmaterialien, möglich, in einem Reaktionsschritt nur einen Substituenten durch einen anderen erfindungsgemässen Substituenten zu ersetzen, oder es können in demselben Reaktionsschritt mehrere Substituenten durch andere erfindungsgemässe Substituenten ersetzt werden.

Salze von Verbindung der Formel (I) können in an sich bekannter Weise hergestellt werden. So erhält man beispielsweise Salze von Verbindungen der Formel (I) mit Basen durch Behandeln der freien Verbindungen mit einer geeigneten Base oder einem geeigneten Ionenaustauscherreagens.

Salze von Verbindungen der Formel (I) können in üblicher Weise in die freien Verbindungen der Formel (I) überführt werden, z.B. durch Behandeln mit einer geeigneten Säure oder einem geeigneten Ionenaustauscherreagens.

Salze von Verbindungen der Formel (I) können in an sich bekannter Weise in andere Salze einer Verbindung der Formel (I) umgewandelt werden.

Je nach Verfahrensweise bzw. Reaktionsbedingungen können die Verbindungen der Formel (I) mit salzbildenden Eigenschaften in freier Form oder in Form von Salzen erhalten werden.

Die Verbindungen der Formel (I) in freier Form oder in Salzform, können in Form eines der möglichen Isomeren oder als Gemisch derselben, z.B. je nach Anzahl, absoluter und relativer Konfiguration von im Molekül auftretenden asymmetrischen Kohlenstoffatomen und/oder je nach Konfiguration von im Molekül auftretenden nichtaromatischen Doppelbindungen, als reine Isomere, wie Antipoden und/oder Diastereomere, oder als Isomeren-gemische, wie Enantiomerengemische, z.B. Racemate, Diastereomerengemische oder Racematgemische, vorliegen. Die Erfindung betrifft sowohl die reinen Isomeren als auch alle möglichen Isomerengemische und ist vor- und nachstehend jeweils entsprechend zu verstehen, auch wenn stereochemische Einzelheiten nicht in jedem Fall speziell erwähnt werden.

Verfahrensgemäss - je nach Wahl der Ausgangsstoffe und Arbeitsweisen - oder anderweitig erhältliche Diastereomerengemische, Racematgemische und Gemische von Doppelbindungsisomeren von Verbindungen der Formel (I) in freier Form oder in Salzform, können auf Grund der physikalisch-chemischen Unterschiede der Bestandteile in bekannter Weise in die reinen Diastereomeren oder Racemate aufgetrennt werden, beispielsweise durch fraktionierte Kristallisation, Destillation und/oder Chromatographie.

Entsprechend erhältliche Enantiomerengemische, wie Racemate, lassen sich nach bekannten Methoden in die optischen Antipoden zerlegen, beispielsweise durch Umkristallisation aus einem optisch aktiven Lösungsmittel, durch Chromatographie an chiralen Adsorbentien, z.B. Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) an Acetylcellulose, mit Hilfe von geeigneten Mikroorganismen, durch Spaltung mit spezifischen, immobilisierten Enzymen, über die Bildung von Einschlussverbindungen, z.B. unter Verwendung chiraler Kronenether, wobei nur ein Enantiomeres komplexiert wird, oder durch Überführung in diastereomere Salze und Trennung des auf diese Weise erhaltenen Diastereomerengemisches, z.B. auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeiten durch fraktionierte Kristalli-

sation, in die Diastereomeren, aus denen das gewünschte Enantiomere durch Einwirkung geeigneter Mittel freigesetzt werden kann.

Ausser durch Auftrennung entsprechender Isomerengemische können reine Diastereomere bzw. Enantiomere erfindungsgemäss auch durch allgemein bekannte Methoden der diastereoselektiven bzw. enantioselektiven Synthese erhalten werden, z.B. indem man das erfindungsgemässe Verfahren mit Edukten mit entsprechend geeigneter Stereochemie ausführt.

Vorteilhaft isoliert bzw. synthetisiert man jeweils das biologisch wirksamere Isomere, z.B. Enantiomere oder Diastereomere, oder Isomerengemisch, z.B. Enantiomeren-gemisch oder Diastereomerengemisch, sofern die einzelnen Komponenten unterschiedliche biologische Wirksamkeit besitzen.

Die Verbindungen der Formel (I) in freier Form oder in Salzform, können auch in Form ihrer Hydrate erhalten werden und/oder andere, beispielsweise gegebenenfalls zur Kristallisation von in fester Form vorliegenden Verbindungen verwendete, Lösungsmittel einschliessen.

Die Erfindung betrifft alle diejenigen Ausführungsformen des Verfahrens, nach denen man von einer auf irgendeiner Stufe des Verfahrens als Ausgangs- oder Zwischenprodukt erhältlichen Verbindung ausgeht und alle oder einige der fehlenden Schritte durchführt oder einen Ausgangsstoff in Form eines Derivates bzw. Salzes und/oder seiner Racemate bzw. Antipoden verwendet oder insbesondere unter den Reaktionsbedingungen bildet.

Beim Verfahren der vorliegenden Erfindung werden vorzugsweise solche Ausgangsstoffe und Zwischenprodukte, jeweils in freier Form oder in Salzform, verwendet, welche zu den eingangs als besonders wertvoll geschilderten Verbindung der Formel (I) bzw. deren Salzen führen.

Die Erfindung betrifft insbesondere das in Beispiel H1 beschriebene Herstellungsverfahren.

Die erfindungsgemässen Verbindungen der Formel (I) sind auf dem Gebiet der Schädlingsbekämpfung bei günstiger Warmblüter-, Fisch- und Pflanzenverträglichkeit bereits bei niedrigen Anwendungskonzentrationen präventiv und/oder kurativ wertvolle Wirkstoffe mit einem sehr günstigen bioziden Spektrum. Die erfindungsgemässen Wirkstoffe sind gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien von normal sensiblen, aber

auch von resistenten, tierischen Schädlingen, wie Insekten oder Vertretern der Ordnung Acarina, wirksam. Die insektizide oder akarizide Wirkung der erfindungsgemässen Wirkstoffe kann sich dabei direkt, d. h. in einer Abtötung der Schädlinge, welche unmittelbar oder erst nach einiger Zeit, beispielsweise bei einer Häutung, eintritt, oder indirekt, z. B. in einer verminderten Eiablage und/oder Schlupfrate, zeigen, wobei die gute Wirkung einer Abtötungsrate (Mortalität) von mindestens 50 bis 60% entspricht.

Zu den erwähnten tierischen Schädlingen gehören beispielsweise jene, welche in der Europäischen Patentanmeldung EP-A-736'252 erwähnt sind. Die dort erwähnten Schädlinge sind daher per Referenz im vorliegenden Erfindungsgegenstand miteingeschlossen.

Mit den erfindungsgemässen Wirkstoffen kann man insbesondere an Pflanzen, vor allem an Nutz- und Zierpflanzen in der Landwirtschaft, im Gartenbau und im Forst, oder an Teilen, wie Früchten, Blüten, Laubwerk, Stengeln, Knollen oder Wurzeln, solcher Pflanzen auftretende Schädlinge des erwähnten Typus bekämpfen, d. h. eindämmen oder vernichten, wobei zum Teil auch später zuwachsende Pflanzenteile noch gegen diese Schädlinge geschützt werden.

Als Zielkulturen kommen insbesondere Getreide, wie Weizen, Gerste, Roggen, Hafer, Reis, Mais oder Sorghum; Rüben, wie Zucker- oder Futterrüben; Obst, z. B. Kern-, Stein- und Beerenobst, wie Äpfel, Birnen, Pflaumen, Pfirsiche, Mandeln, Kirschen oder Beeren, z. B. Erdbeeren, Himbeeren oder Brombeeren; Hülsenfrüchte, wie Bohnen, Linsen, Erbsen oder Soja; Oelfrüchte, wie Raps, Senf, Mohn, Oliven, Sonnenblumen, Kokos, Rizinus, Kakao oder Erdnüsse; Gurkengewächse, wie Kürbisse, Gurken oder Melonen; Fasergewächse, wie Baumwolle, Flachs, Hanf oder Jute; Citrusfrüchte, wie Orangen, Zitronen, Pampelmusen oder Mandarinen; Gemüse, wie Spinat, Kopfsalat, Spargel, Kohlrarten, Möhren, Zwiebeln, Tomaten, Kartoffeln oder Paprika; Lorbeergewächse, wie Avocado, Cinnamonium oder Kampfer; sowie Tabak, Nüsse, Kaffee, Eierfrüchte, Zuckerrohr, Tee, Pfeffer, Weinreben, Hopfen, Bananengewächse, Naturkautschukgewächse und Zierpflanzen in Betracht.

Die erfindungsgemässen Wirkstoffe eignen sich besonders zur Bekämpfung von *Boophilus microplus*, *Nilaparvata lugens* und *Tetranychus urticae*, vorzugsweise zur Bekämpfung von Schädlingen in Gemüse-, Obst- und Reiskulturen.

Weitere Anwendungsgebiete der erfindungsgemässen Wirkstoffe sind der Schutz von Vorräten und Lagern und von Material sowie im Hygienesektor insbesondere der Schutz von Haus- und Nutztieren vor Schädlingen des erwähnten Typus.

Die Erfindung betrifft daher auch Schädlingsbekämpfungsmittel, wie, je nach angestrebten Zielen und gegebenen Verhältnissen zu wählende, emulgierbare Konzentrate, Suspensionskonzentrate, direkt versprüh- oder verdünnbare Lösungen, streichfähige Pasten, verdünnte Emulsionen, Spritzpulver, lösliche Pulver, dispergierbare Pulver, benetzbare Pulver, Stäubemittel, Granulate oder Verkapselungen in polymeren Stoffen, welche - mindestens - einen der erfindungsgemässen Wirkstoffe enthalten.

Der Wirkstoff wird in diesen Mitteln in reiner Form, ein fester Wirkstoff z. B. in einer, speziellen Korngrösse, oder vorzugsweise zusammen mit - mindestens - einem der in der Formulierungstechnik üblichen Hilfsstoffe, wie Streckmitteln, z. B. Lösungsmitteln oder festen Trägerstoffen, oder wie oberflächenaktiven Verbindungen (Tensiden), eingesetzt.

Als Formulierungshilfsstoffe dienen beispielsweise feste Trägerstoffe, Lösungsmittel, Stabilisatoren, "slow release"-Hilfsstoffe, Farbstoffe und gegebenenfalls oberflächenaktive Stoffe (Tenside). Als Träger- und Hilfsstoffe kommen hierbei alle bei Pflanzenschutzmitteln, insbesondere bei Schneckenbekämpfungsmitteln, üblicherweise verwendeten Stoffe in Frage. Als Hilfsstoffe, wie Lösungsmittel, feste Trägerstoffe, oberflächenaktive Verbindungen, nichtionische Tenside, kationische Tenside, anionische Tenside und weitere Hilfsstoffe in den erfindungsgemäss eingesetzten Mitteln, kommen beispielsweise die gleichen in Frage, wie sie in EP-A-736'252 beschrieben sind; sie sind per Referenz im vorliegenden Erfindungsgegenstand eingeschlossen.

Die Mittel enthalten in der Regel 0,1 bis 99%, insbesondere 0,1 bis 95%, Wirkstoff und 1 bis 99,9%, insbesondere 5 bis 99,9%, - mindestens - eines festen oder flüssigen Hilfsstoffes, wobei in der Regel 0 bis 25%, insbesondere 0,1 bis 20%, der Mittel Tenside sein können (% bedeutet jeweils Gewichtsprozent). Während als Handelsware eher konzentrierte Mittel bevorzugt werden, verwendet der Endverbraucher in der Regel verdünnte Mittel, die wesentlich geringere Wirkstoffkonzentrationen aufweisen. Bevorzugte Mittel setzen sich insbesondere folgendermassen zusammen (% = Gewichtsprozent):

Emulgierbare Konzentrate:

Wirkstoff:	1 bis 95%, vorzugsweise 5 bis 20%
Tensid:	1 bis 30%, vorzugsweise 10 bis 20 %
Lösungsmittel:	5 bis 98%, vorzugsweise 70 bis 85%

Stäubemittel:

Wirkstoff:	0,1 bis 10%, vorzugsweise 0,1 bis 1%
fester Trägerstoff:	99,9 bis 90%, vorzugsweise 99,9 bis 99%

Suspensionskonzentrate:

Wirkstoff:	5 bis 75%, vorzugsweise 10 bis 50%
Wasser:	94 bis 24%, vorzugsweise 88 bis 30%
Tensid:	1 bis 40%, vorzugsweise 2 bis 30%

Benetzbare Pulver:

Wirkstoff:	0,5 bis 90%, vorzugsweise 1 bis 80%
Tensid:	0,5 bis 20%, vorzugsweise 1 bis 15%
fester Trägerstoff:	5 bis 99%, vorzugsweise 15 bis 98%

Granulate:

Wirkstoff:	0,5 bis 30%, vorzugsweise 3 bis 15%
fester Trägerstoff:	99,5 bis 70%, vorzugsweise 97 bis 85%

Die Wirkung der erfindungsgemässen Mittel lässt sich durch Zusatz von anderen insektiziden Wirkstoffen wesentlich verbreitern und an gegebene Umstände anpassen. Als Wirkstoff-Zusätze kommen dabei z. B. Vertreter der folgenden Wirkstoffklassen in Betracht: Organische Phosphorverbindungen, Nitrophenole und Derivate, Formamidine, Acylharnstoffe, Carbamate, Pyrethroide, Nitroenamine und Derivate, Pyrrole, Thioharnstoffe und Derivate, chlorierte Kohlenwasserstoffe und *Bacillus thuringiensis*-Präparate. Die erfindungs-gemässen Mittel können auch weitere feste oder flüssige Hilfsstoffe, wie Stabilisatoren, z. B. gegebenenfalls epoxidierte Pflanzenöle (z. B. epoxidiertes Kokosnussöl, Rapsöl oder Sojaöl), Entschäumer, z. B. Silikonöl, Konservierungsmittel, Viskositätsregulatoren, Bindemittel und/oder Haftmittel, sowie Düngemittel oder andere Wirkstoffe zur Erzielung spezieller Effekte, z. B. Akarizide, Bakterizide, Fungizide, Nematozide, Molluskizide oder selektive Herbizide, enthalten.

Die erfindungsgemässen Mittel werden in bekannter Weise hergestellt, bei Abwesenheit von Hilfsstoffen z. B. durch Mahlen, Sieben und/oder Pressen eines festen Wirkstoffs oder Wirkstoffgemisches, z. B. auf eine bestimmte Korngrösse, und bei Anwesenheit von mindestens einem Hilfsstoff z. B. durch inniges Vermischen und/oder Vermahlen des Wirkstoffs oder Wirkstoffgemisches mit dem (den) Hilfsstoff(en). Diese Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemässen Mittel und die Verwendung der Verbindungen I zur Herstellung dieser Mittel bilden ebenfalls einen Gegenstand der Erfindung.

Die Anwendungsverfahren für die Mittel, also die Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen des erwähnten Typus, wie, je nach angestrebten Zielen und gegebenen Verhältnissen zu wählendes, Versprühen, Vernebeln, Bestäuben, Bestreichen, Beizen, Streuen oder Giessen, und die Verwendung der Mittel zur Bekämpfung von Schädlingen des erwähnten Typus sind weitere Gegenstände der Erfindung. Typische Anwendungskonzentrationen liegen dabei zwischen 0,1 und 1000 ppm, bevorzugt zwischen 0,1 und 500 ppm, Wirkstoff. Die Aufwandmengen pro Hektar betragen im allgemeinen 1 bis 2000 g Wirkstoff pro Hektar, insbesondere 10 bis 1000 g/ha, vorzugsweise 20 bis 600 g/ha.

Ein bevorzugtes Anwendungsverfahren auf dem Gebiet des Pflanzenschutzes ist das Aufbringen auf das Blattwerk der Pflanzen (Blattapplikation), wobei sich Applikationsfrequenz und Aufwandmenge auf den Befallsdruck des jeweiligen Schädlings ausrichten lassen. Der Wirkstoff kann aber auch durch das Wurzelwerk in die Pflanzen gelangen (systemische Wirkung), indem man den Standort der Pflanzen mit einem flüssigen Mittel trinkt oder den Wirkstoff in fester Form in den Standort der Pflanzen, z. B. in den Boden, einbringt, z. B. in Form von Granulat (Bodenapplikation). Bei Wasserreiskulturen kann man solche Granulate dem überfluteten Reisfeld zudosieren.

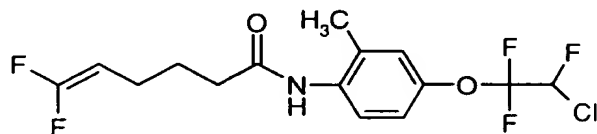
Die erfindungsgemässen Mittel eignen sich auch für den Schutz von pflanzlichem Vermehrungsgut, z. B. Saatgut, wie Früchten, Knollen oder Körnern, oder Pflanzenstecklingen, vor tierischen Schädlingen. Das Vermehrungsgut kann dabei vor dem Ausbringen mit dem Mittel behandelt, Saatgut z. B. vor der Aussaat gebeizt, werden. Die erfindungsgemässen Wirkstoffe können auch auf Samenkörner aufgebracht werden (Coating), indem man die Körner entweder in einem flüssigen Mittel trinkt oder sie mit einem festen Mittel beschichtet. Das Mittel kann auch beim Ausbringen des Vermehrungsguts auf den Ort der Ausbringung, z. B. bei der Aussaat in die Saatfurche, appliziert werden. Diese Behand-

lungsverfahren für pflanzliches Vermehrungsgut und das so behandelte pflanzliche Vermehrungsgut sind weitere Gegenstände der Erfindung.

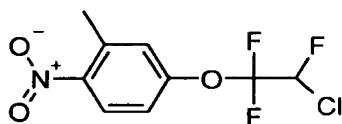
Die folgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung. Sie schränken die Erfindung nicht ein. Temperaturen sind in Grad Celsius, Mischungsverhältnisse von Lösungsmitteln in Volumenanteilen angegeben.

Herstellungsbeispiele

Beispiel H1: Herstellung von 6,6-Difluor-hex-5-en-säure [4-(2-chlor-1,1,2-trifluor-ethoxy)-2-methyl-phenyl]-amid der Formel

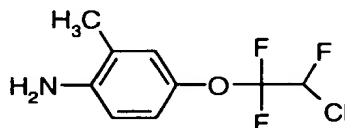


a) [4-(2-Chlor-1,1,2-trifluor-ethoxy)-2-methyl-1-nitro-benzol der Formel



157.8 g 3-Methyl-4-nitrophenol und 76.6 g KOH-Pulver werden in 750 ml Dimethyl-formamid vorgelegt und bei Raumtemperatur 253.4 g Chlortrifluorethylen eingeleitet. Dabei lässt man die Temperatur nicht über 60°C ansteigen. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch auf 4 Liter Eiswasser gegossen und mit Toluol extrahiert. Nach dem Trocknen der Toluolphase mit Natriumsulfat wird das Lösungsmittel eingedampft. Man erhält auf diese Weise 266 g der Titelverbindung (Oel).

b) [4-(2-Chlor-1,1,2-trifluor-ethoxy)-2-methyl-phenyl]-amin der Formel

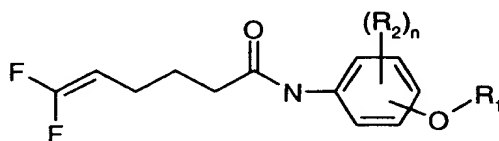


266.0 g 4-(2-Chlor-1,1,2-trifluor-ethoxy)-2-methyl-1-nitro-benzol werden in Dioxan in Gegenwart von 20 g Raney-Nickel mit Wasserstoff bei Raumtemperatur umgesetzt. Nach dem Abtrennen des Katalysators wird das Lösungsmittel eingedampft und der Rückstand am Hochvacuum destilliert. Man erhält auf diese Weise die Titelverbindung als Oel.

c) 6,6-Difluor-hex-5-en-säure [4-(2-chlor-1,1,2-trifluor-ethoxy)-2-methyl-phenyl]-amid:
 204.5 g [4-(2-Chlor-1,1,2-trifluor-ethoxy)-2-methyl-phenyl]-amin, 142.5 ml Triethylamin und
 5 g N,N-Dimethylamino-pyridin werden in 2 Liter Toluol bei Raumtemperatur gerührt
 tropfenweise mit 155,4 g 6,6-Difluor-hex-5-en-säurechlorid versetzt; dabei wird die
 Temperatur mittels Eiskühlung bei ungefähr 20°C gehalten. Anschliessend wird über Nacht
 bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird einmal mit Natriumbicarbonat-
 lösung und einmal mit Wasser gewaschen und die organische Phase über Natriumsulfat
 getrocknet. Nach dem Eindampfen des Lösungsmittles fällt man das Reaktionsprodukt
 durch Zugabe von Hexan aus. Nach dem Abnutschen wird der braune feste Filtrerrückstand
 in Essigester aufgenommen und an Kieselgel gereinigt (Laufmittel: Essigester / Hexan
 (1:1)). Man erhält die Titelverbindung mit einem Schmelzpunkt von 59 - 60°C (Verbindung
 1.1).

Beispiel H2: In analoger Weise wie vorstehend beschrieben können auch die weiteren
 Verbindungen der Tabellen 1 und 2 hergestellt werden.

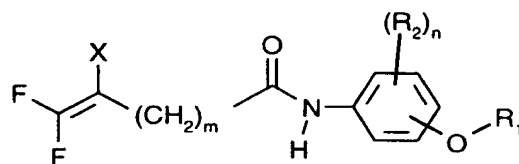
Tabelle 1: Verbindungen der Formel



Beisp.Nr.	R ₁	(R ₂) _n	Phys. Daten
1.1	4-OCF ₂ CHClF	2-Me	Smp.: 59-60°C
1.2	4-OCF ₂ CHFCF ₃	n = 0	Smp.: 82-83°C
1.3	4-OCF ₂ CHF ₂	n = 0	Smp.: 103-104°C
1.4	4-OCF ₂ CHF ₂	2-i-Pr	Smp.: 63-64°C
1.5	4-OCF ₂ CHF ₂	2-Me	Smp.: 59-60°C
1.6	4-OCF ₃	n = 0	Smp.: 67-68°C
1.7	4-OCF ₂ CHF ₂	3,5-Cl ₂	Smp.: 69-70°C
1.8	4-OCHF ₂	2-Me	Smp.: 53-54°C
1.9	4-OCF ₂ CHF ₂	3-Me	Oel
1.10	4-OCF ₂ CHClF	3,5-Cl ₂	Smp.: 53-54°C
1.11	4-OCF ₂ CHFCF ₃	3-Cl	Smp.: 53-54°C
1.12	4-OCF ₂ CHFCF ₃	2,5-F ₂	n _D ²³ : 1.4381

Beisp.Nr.	R ₁	(R ₂) _n	Phys. Daten
1.13	4-OCF ₂ CF ₂ CF ₃	2,5-Cl ₂	Wachs
1.14	4-OCF ₂ CHF ₂	3-Cl	Smp.: 52-53°C
1.15	4-OCHF ₂	3-Cl	Oel
1.16	3-OCF ₃	n = 0	n _D ²³ : 1.4680
1.17	3-OCF ₂ CHF ₂	n = 0	n _D ²² : 1.4669
1.18	2-OCF ₃	n = 0	n _D ²³ : 1.4627
1.19	4-O-CH ₂ -CH=CHCl	3,5-Cl ₂	Smp.: 89-90°C

Tabelle 2: Verbindungen der Formel



Beisp.Nr.	X	m	O-R ₁	(R ₂) _n
2.1	H	3	4-OCHF ₂	n = 0
2.2	H	3	4-OCF ₃	2-Me
2.3	H	3	4-OCCIF ₂	n = 0
2.4	H	3	4-OCCIF ₂	2-Me
2.5	H	3	4-OCBrF ₂	n = 0
2.6	H	3	4-OCBrF ₂	2-Me
2.7	H	3	4-OCF ₂ CHClF	2-i-Pr
2.8	H	3	4-OCF ₂ CHClF	3-Me
2.9	H	3	4-OCF ₂ CHClF	2,3,5-F ₃
2.10	H	3	4-OCF ₂ CHF ₂	2,3,5-F ₃
2.11	H	3	4-OCBrF ₂	2,3,5-F ₃
2.12	H	3	4-OCBrF ₂	2-i-Pr
2.13	H	3	3-OCF ₂ CHClF	4-Me
2.14	H	3	3-OCF ₂ CHF ₂	4-Me
2.15	H	3	3-OCHF ₂	4-Me
2.16	H	3	3-OCBrF ₂	4-Me
2.17	H	3	3-OCF ₂ CHClF	4-Cl

Beisp.Nr.	X	m	O-R ₁	(R ₂)n
2.18	H	3	3-OCF ₂ CHF ₂	4-Cl
2.19	H	3	3-OCF ₂ CHClF	4-Br
2.20	H	3	3-OCF ₂ CHF ₂	4-Br
2.21	H	3	3-OCF ₂ CHClF	n = 0
2.22	H	3	3-OCHF ₂	n = 0
2.23	H	3	2-OCF ₂ CHClF	n = 0
2.24	H	3	2-OCF ₂ CHF ₂	n = 0
2.25	H	3	3-OCBrF ₂	n = 0
2.26	Me	3	4-OCF ₂ CHF ₂	n = 0
2.27	Me	3	4-OCF ₂ CHF ₂	2-Me
2.28	Me	3	4-OCF ₂ CHF ₂	n = 0
2.29	Me	3	4-OCF ₂ CHF ₂	2-Me
2.30	Me	3	4-OCF ₂ CHF ₂	2-i-Pr
2.31	Me	3	4-OCBrF ₂	n = 0
2.32	Me	3	4-OCBrF ₂	2-Me
2.33	Me	3	4-OCHF ₂	n = 0
2.34	Me	3	4-OCHF ₂	2-Me
2.35	F	3	4-OCF ₂ CHF ₂	n = 0
2.36	F	3	4-OCF ₂ CHF ₂	2-Me
2.37	F	3	4-OCF ₂ CHF ₂	n = 0
2.38	F	3	4-OCF ₂ CHF ₂	2-Me
2.39	F	3	4-OCF ₂ CHF ₂	2-i-Pr
2.40	F	3	4-OCBrF ₂	n = 0
2.41	F	3	4-OCBrF ₂	2-Me
2.42	F	3	4-OCHF ₂	n = 0
2.43	F	3	4-OCHF ₂	2-Me
2.44	H	5	4-OCF ₂ CHClF	n = 0
2.45	H	5	4-OCF ₂ CHClF	2-Me
2.46	H	5	4-OCF ₂ CHClF	2-i-Pr
2.47	H	5	4-OCF ₂ CHF ₂	n = 0
2.48	H	5	4-OCF ₂ CHF ₂	2-Me
2.49	H	5	4-OCHF ₂	n = 0

Beisp.Nr.	X	m	O-R ₁	(R ₂) _n
2.50	H	5	4-OCHF ₂	2-Me
2.51	H	5	4-OCBrF ₂	n = 0
2.52	H	5	4-OCBrF ₂	2-Me
2.53	H	5	4-OCF ₃	n = 0
2.54	H	5	4-OCF ₃	2-Me
2.55	H	5	3-OCF ₂ CHClF	n = 0
2.56	H	5	3-OCF ₂ CHClF	4-Me
2.57	H	5	3-OCF ₂ CHF ₂	n = 0
2.58	H	5	3-OCF ₂ CHF ₂	4-Me
2.59	H	5	2-OCF ₂ CHClF	n = 0
2.60	H	5	2-OCF ₂ CHF ₂	n = 0
2.61	H	7	4-OCF ₂ CHClF	n = 0
2.62	H	7	4-OCF ₂ CHClF	2-Me
2.63	H	7	4-OCF ₂ CHClF	2-i-Pr
2.64	H	7	4-OCF ₂ CHF ₂	n = 0
2.65	H	7	4-OCF ₂ CHF ₂	2-Me
2.66	H	7	4-OCHF ₂	n = 0
2.67	H	7	4-OCHF ₂	2-Me
2.68	H	7	4-OCBrF ₂	n = 0
2.69	H	7	4-OCBrF ₂	2-Me
2.70	H	7	4-OCF ₃	n = 0
2.71	H	7	4-OCF ₃	2-Me
2.72	H	7	3-OCF ₂ CHClF	n = 0
2.73	H	7	3-OCF ₂ CHClF	4-Me
2.74	H	7	3-OCF ₂ CHF ₂	n = 0
2.75	H	7	3-OCF ₂ CHF ₂	4-Me
2.76	H	7	2-OCF ₂ CHClF	n = 0
2.77	H	7	2-OCF ₂ CHF ₂	n = 0
2.78	H	9	4-OCF ₂ CHClF	n = 0
2.79	H	9	4-OCF ₂ CHClF	2-Me
2.80	H	9	4-OCF ₂ CHClF	2-i-Pr
2.81	H	9	4-OCF ₂ CHF ₂	n = 0

Beisp.Nr.	X	m	O-R ₁	(R ₂)n
2.82	H	9	4-OCF ₂ CHF ₂	2-Me
2.83	H	9	4-OCHF ₂	n = 0
2.84	H	9	4-OCHF ₂	2-Me
2.85	H	9	4-OCBrF ₂	n = 0
2.86	H	9	4-OCBrF ₂	2-Me
2.87	H	9	4-OCF ₃	n = 0
2.88	H	9	4-OCF ₃	2-Me
2.89	H	9	3-OCF ₂ CHClF	n = 0
2.90	H	9	3-OCF ₂ CHClF	4-Me
2.91	H	9	3-OCF ₂ CHF ₂	n = 0
2.92	H	9	3-OCF ₂ CHF ₂	4-Me
2.93	H	9	2-OCF ₂ CHClF	n = 0
2.94	H	9	2-OCF ₂ CHF ₂	n = 0
2.95	H	1	4-OCF ₂ CHClF	n = 0
2.96	H	1	4-OCF ₂ CHClF	2-Me
2.97	H	1	4-OCF ₂ CHClF	2-i-Pr
2.98	H	1	4-OCF ₂ CHF ₂	n = 0
2.99	H	1	4-OCF ₂ CHF ₂	2-Me
2.100	H	1	4-OCHF ₂	n = 0
2.101	H	1	4-OCHF ₂	2-Me
2.102	H	1	4-OCBrF ₂	n = 0
2.103	H	1	4-OCBrF ₂	2-Me
2.104	H	1	4-OCF ₃	n = 0
2.105	H	1	4-OCF ₃	2-Me
2.106	H	1	3-OCF ₂ CHClF	n = 0
2.107	H	1	3-OCF ₂ CHClF	4-Me
2.108	H	1	3-OCF ₂ CHF ₂	n = 0
2.109	H	1	3-OCF ₂ CHF ₂	4-Me
2.110	H	1	2-OCF ₂ CHClF	n = 0
2.111	H	1	2-OCF ₂ CHF ₂	n = 0
2.112	H	3	4-O-CH ₂ -CH=CHCl	n = 0
2.113	H	3	4-O-CH ₂ -CH=CHCl	2-CH ₃

Beisp.Nr.	X	m	O-R ₁	(R ₂)n
2.114	H	3	4-O-CH ₂ -CH=CHCl	3-CH ₃
2.115	H	3	4-O-CH ₂ -CH=CHCl	2-i-Propyl
2.116	H	3	4-O-CH ₂ -CH=CHCl	n = 0
2.117	H	3	4-O-CH ₂ -CH=CHCl	2-CH ₃
2.118	H	3	4-O-CH ₂ -CH=CHCl	3-CH ₃
2.119	H	3	4-O-CH ₂ -CH=CHCl	2-i-Propyl
2.120	H	3	4-O-CH ₂ -CH=CHCl	3-Cl
2.121	H	3	4-O-CH ₂ -CH=CHCl	n = 0
2.122	H	3	4-O-CH ₂ -CH=CHCl	n = 0
2.123	H	3	4-O-CH ₂ -CH≡CHI	n = 0

Formulierungsbeispiele (% = Gewichtsprozent)

Beispiel F1: Emulsions-Konzentrate

	a)	b)	c)
Wirkstoff	25%	40%	50%
Calciumdodecylbenzolsulfonat	5%	8%	6%
Ricinusölpolyethylenglykolether (36 mol EO)	5%	-	-
Tributylphenolpolyethylenglykolether (30 mol EO)	-	12%	4%
Cyclohexanon	-	15%	20%
Xylolgemisch	65%	25%	20%

Mischen von fein gemahlenem Wirkstoff und Zusatzstoffen ergibt ein Emulsions-Konzentrat, das durch Verdünnen mit Wasser Emulsionen gewünschter Konzentration liefert.

Beispiel F2: Lösungen

	a)	b)	c)	d)
Wirkstoff	80%	10%	5%	95%
Ethylenglykolmonomethylether	20%	-	-	-
Polyethylenglykol (MG 400)	-	70%	-	-
N-Methylpyrrolid-2-on	-	20%	-	-
Epoxidiertes Kokosnussöl	-	-	1%	5%
Benzin (Siedegrenzen: 160-190°)	-	-	94%	-

Mischen von fein gemahlenem Wirkstoff und Zusatzstoffen ergibt eine Lösung, die zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet ist.

Beispiel F3: Granulate

	a)	b)	c)	d)
Wirkstoff	5%	10%	8%	21%
Kaolin	94%	-	79%	54%
Hochdisperse Kieselsäure	1%	-	13%	7%
Attapulgit	-	90%	-	18%

Der Wirkstoff wird in Dichlormethan gelöst, die Lösung auf das Trägerstoffgemisch aufgesprüht und das Lösungsmittel im Vakuum abgedampft.

Biologische BeispieleBeispiel B1: Ovizide Wirkung auf *Heliothis virescens*

Auf Filterpapier abgelegte Eier von *Heliothis virescens* werden für kurze Zeit in eine acetonisch-wässrige Testlösung, die 400 ppm des zu prüfenden Wirkstoffes enthält, eingetaucht. Nach dem Antrocknen der Testlösung werden die Eier in Petrischalen inkubiert. Nach 6 Tagen wird der prozentuale Schlupf der Eier im Vergleich zu unbehandelten Kontrollansätzen ausgewertet (% Schlupfreduktion).

Die Verbindungen der Tabellen zeigen in diesem Test gute Wirkung gegen *Heliothis virescens*. Insbesondere die Verbindungen . Nr. 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 1.6, 1.7, 1.8, 1.9, 1.10, 1.16, 1.17 und 1.18 zeigen eine Wirkung über 80 %.

Beispiel 2: *Nilaparvata lugens*

Reispflanzen werden mit einer wässrigen Emulsions - Spritzbrühe, die 400 ppm des Wirkstoffes enthält, behandelt. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages werden die Reispflanzen mit Larven von *Nilaparvata lugens* des 2. und 3. Stadiums besiedelt. 21 Tage später erfolgt die Auswertung. Aus dem Vergleich der Anzahl überlebender Zikaden auf den behandelten zu denjenigen auf den unbehandelten Pflanzen wird die prozentuale Reduktion der Population (% Wirkung) bestimmt.

Die Verbindungen der Tabellen zeigen eine gute Wirkung gegen *Nilaparvata lugens* in diesem Test. Insbesondere die Verbindungen 1.2, 1.4, 1.5, 1.8, 1.9, 1.11, 1.12 und 1.17 zeigen eine Wirkung über 80 %.

Beispiel 3: Wirkung gegen *Diabrotica balteata* Larven

Maiskeimlinge werden mit einer wässrigen Emulsions - Spritzbrühe, die 400 ppm des Wirkstoffes enthält, besprüht. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages werden die

Maiskeimlinge mit 10 Larven von *Diabrotica balteata* des zweiten Stadiums besiedelt und in einen Plastikbehälter gegeben. 6 Tage später erfolgt die Auswertung. Aus dem Vergleich der Anzahl toter Larven auf den behandelten zu denjenigen auf den unbehandelten Pflanzen wird die prozentuale Reduktion der Population (% Wirkung) bestimmt.

Die Verbindungen der Tabellen zeigen eine gute Wirkung gegen *Diabrotica balteata* in diesem Test. Insbesondere die Verbindungen Nr. 1.1 BIS 1.18 zeigen eine Wirkung über 80 %.

Beispiel 4: Wirkung gegen *Tetranychus urticae*

Junge Bohnenpflanzen werden mit einer Mischpopulation von *Tetranychus urticae* besiedelt und 1 Tag später mit einer wässrigen Emulsions - Spritzbrühe, die 400 ppm des Wirkstoffes enthält, besprüht. Die Pflanzen werden anschliessend für 6 Tage bei 25°C inkubiert und danach ausgewertet. Aus dem Vergleich der Anzahl toter Eier, Larven und Adulten auf den behandelten zu denjenigen auf den unbehandelten Pflanzen wird die prozentuale Reduktion der Population (% Wirkung) bestimmt.

Die Verbindungen der Tabellen zeigen eine gute Wirkung gegen *Tetranychus urticae* in diesem Test. Insbesondere die Verbindungen Nr. 1.1 bis 1.13 und 1.17 zeigen eine Wirkung über 80 %.

Beispiel 5: Wirkung gegen *Spodoptera littoralis* L1

Junge Sojapflanzen werden mit einer wässrigen Emulsions - Spritzbrühe, die 400 ppm des Wirkstoffes enthält, besprüht. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages werden die Sojapflanzen mit 10 Raupen des dritten Stadiums von *Spodoptera littoralis* besiedelt und in einen Plastikbehälter gegeben. Drei Tage später erfolgt die Auswertung. Aus dem Vergleich der Anzahl toter Raupen und des Frassschadens auf den behandelten zu denjenigen auf den unbehandelten Pflanzen wird die prozentuale Reduktion der Population bzw. die prozentuale Reduktion des Frassschadens (% Wirkung) bestimmt.

Die Verbindungen der Tabellen zeigen eine gute Wirkung gegen *Spodoptera littoralis* in diesem Test. Insbesondere die Verbindungen 1.1 bis 1.17 zeigen eine Wirkung über 80 %.

Beispiel 6: Wirkung gegen *Aphis craccivora*

Erbsenkeimlinge werden mit *Aphis craccivora* infiziert und anschliessend mit einer Spritzbrühe, die 400 ppm des Wirkstoffes enthält, besprüht und bei 20°C inkubiert. 3 und 6

Tage später erfolgt die Auswertung. Aus dem Vergleich der Anzahl toter Blattspäte auf den behandelten zu denjenigen auf den unbehandelten Pflanzen wird die prozentuale Reduktion der Population (% Wirkung) bestimmt.

Die Verbindungen der Tabelle 1 zeigen eine gute Wirkung gegen *Aphis craccivora* in diesem Test. Insbesondere die Verbindungen Nr. 1.1, 1.3, 1.4, 1.5, 1.8, 1.9 und 1.17 zeigen eine Wirkung über 80 %.

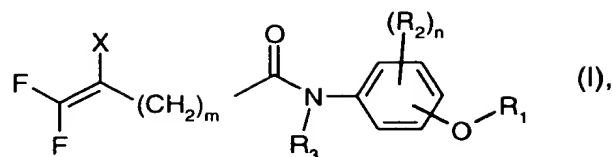
Beispiel 7: Systemische Wirkung gegen *Myzus persicae*

Erbsenkeimlinge werden mit *Myzus persicae* infiziert, anschliessend mit den Wurzeln in eine Spritzbrühe, die 400 ppm des Wirkstoffes enthält, gestellt und bei 20°C inkubiert. 3 und 6 Tage später erfolgt die Auswertung. Aus dem Vergleich der Anzahl toter Blattläuse auf den behandelten zu denjenigen auf den unbehandelten Pflanzen wird die prozentuale Reduktion der Population (% Wirkung) bestimmt.

Die Verbindungen der Tabellen zeigen eine gute Wirkung gegen *Myzus persicae* in diesem Test. Insbesondere die Verbindung 1.3 zeigt eine Wirkung über 80 %.

Patentansprüche

1. Eine Verbindung der Formel



worin

R_1 Halogen- C_1 - C_6 -alkyl; Halogen- C_2 - C_6 -alkenyl; Halogen- C_3 - C_6 -alkinyl;

R_2 Halogen, Nitro, Cyano, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_2 - C_6 -Alkenyl, C_2 - C_6 -Alkinyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_3 - C_6 -Alkenyloxy, Halogen- C_1 - C_{10} -Alkyl, Halogen- C_2 - C_6 -Alkenyl, Halogen- C_1 - C_6 -Alkoxy, C_3 - C_6 -Alkinyl, C_1 - C_4 -Alkylthio, Di- $(C_1$ - C_4 -alkyl)amin, worin die beiden Alkylgruppen voneinander unabhängig sind; Aryl, Aryloxy, Arylthio, oder substituiertes Aryl, Aryloxy oder Arylthio;

R_3 Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_{10} -Alkyl; oder Benzyl, worin der Phenylring gegebenenfalls einfach mit einem Substituenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitro, Halogen, $-CF_3$, $-CN$ oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiert ist;

m 1, 3, 5, 7 oder 9;

n 0, 1, 2, 3 oder 4; und

X Wasserstoff, Fluor oder Methyl bedeutet;

in freier Form oder in Salzform,

mit der Massgabe, dass m nicht 1 ist, wenn X und R_3 Wasserstoff, n 0 und $-O-R_1$ 4-Trifluormethoxy bedeutet.

2. Eine Verbindung gemäss Anspruch 1 der Formel (I) in freier Form.

3. Eine Verbindung gemäss einem der Ansprüche 1 oder 2 der Formel (I), dadurch gekennzeichnet, dass R_1 Halogen- C_1 - C_3 -alkyl oder Halogen- C_3 - C_6 -alkenyl bedeutet.

4. Eine Verbindung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3 der Formel (I), dadurch gekennzeichnet, dass R_2 Halogen oder C_1 - C_4 -Alkyl bedeutet.

5. Eine Verbindung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4 der Formel (I), dadurch gekennzeichnet, dass m 3 ist.

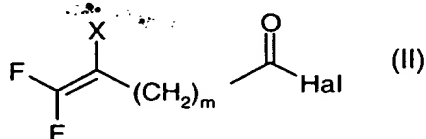
6. Eine Verbindung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5 der Formel (I), dadurch gekennzeichnet, dass n 0, 1, 2 oder 3 ist.

7. Eine Verbindung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6 der Formel (I), dadurch gekennzeichnet, dass R₃ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeutet.

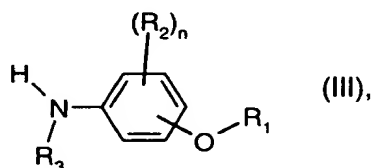
8. Eine Verbindung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7 der Formel (I), dadurch gekennzeichnet, dass X Wasserstoff oder Fluor ist.

9. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung wie in Anspruch 1, Formel (I), beschrieben, in freier Form oder in Salzform, dadurch gekennzeichnet, dass man

a) eine Verbindung der Formel

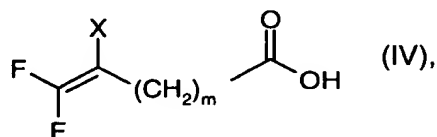


worin X und m die für die Formel (I) angegebenen Bedeutungen haben und Hal für Halogen steht, mit einer Verbindung der Formel



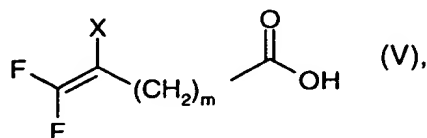
worin R₁, R₂, R₃ und n die für die Formel (I) angegebenen Bedeutungen haben, oder gegebenenfalls einem Salz davon umsetzt, oder

b) eine Verbindung der Formel



worin X und m die für die Formel (I) angegebenen Bedeutungen haben, mit einer Verbindung der Formel (III) oder einem Salz davon umsetzt; oder

c) eine Verbindung der Formel



worin X und m die für die Formel (I) angegebenen Bedeutungen haben, mit einer Verbindung der Formel (III) oder einem Salz davon umgesetzt.

10. Schädlingsbekämpfungsmittel, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens eine Verbindung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8 der Formel (I), in freier Form oder gegebenenfalls in agrochemisch verwendbarer Salzform, als Wirkstoff und mindestens einen Hilfsstoff enthält.

11. Mittel gemäss Anspruch 10 dadurch gekennzeichnet, dass es als Trägermaterial Saatgut enthält.

12. Verfahren zur Herstellung eines Mittels wie in Anspruch 10 beschrieben, dadurch gekennzeichnet, dass man den Wirkstoff mit dem (den) Hilfsstoff(en) innig vermischt.

13. Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen, dadurch gekennzeichnet, dass man als Wirkstoff eine Verbindung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8 der Formel (I), in freier Form oder gegebenenfalls in agrochemisch verwendbarer Salzform, auf die Schädlinge oder ihren Lebensraum appliziert.

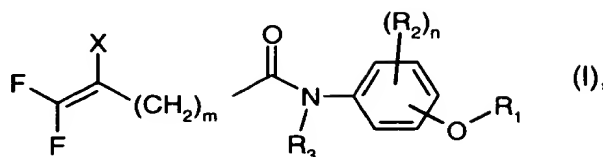
14. Verfahren gemäss Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass man das pflanzliche Vermehrungsgut oder den Ort der Ausbringung des Vermehrungsguts behandelt.

15. Verwendung einer Verbindung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8 der Formel (I), in freier Form oder gegebenenfalls in agrochemisch verwendbarer Salzform, zur Herstellung eines Mittels wie in Anspruch 10 beschrieben.

16. Verwendung eines Mittels wie in Anspruch 10 beschrieben zur Bekämpfung von Schädlingen.

ZusammenfassungOrganische Verbindungen

Beschrieben werden Verbindungen der Formel



worin

R_1 Halogen- C_1 - C_6 -alkyl; Halogen- C_2 - C_6 -alkenyl; Halogen- C_3 - C_6 -alkinyl;

R_2 Halogen, Nitro, Cyano, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_2 - C_6 -Alkenyl, C_2 - C_6 -Alkinyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_3 - C_6 -Alkenyloxy, Halogen- C_1 - C_{10} -Alkyl, Halogen- C_2 - C_6 -Alkenyl, Halogen- C_1 - C_6 -Alkoxy, C_3 - C_6 -Alkinyloxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, Di-(C_1 - C_4 -alkyl)amin, worin die beiden Alkylgruppen voneinander unabhängig sind; Aryl, Aryloxy, Arylthio, oder substituiertes Aryl, Aryloxy oder Arylthio;

R_3 Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_{10} -Alkyl; oder Benzyl, worin der Phenylring gegebenenfalls einfach mit einem Substituenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitro, Halogen, $-\text{CF}_3$, $-\text{CN}$ oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiert ist;

m 1, 3, 5, 7 oder 9;

n 0, 1, 2, 3 oder 4; und

X Wasserstoff, Fluor oder Methyl bedeutet;

in freier Form oder in Salzform,

mit der Massgabe, dass m nicht 1 ist, wenn X und R_3 Wasserstoff, n 0 und $-\text{O}-\text{R}_1$ 4-Trifluormethoxy bedeutet;

ein Verfahren zur Herstellung und die Verwendung dieser Verbindungen, Schädlingsbekämpfungsmittel, deren Wirkstoff aus diesen Verbindungen, in freier Form oder in agrochemisch verwendbarer Salzform, ausgewählt ist, ein Verfahren zur Herstellung und die Verwendung dieser Mittel, mit diesen Mitteln behandeltes pflanzliches Vermehrungsgut und ein Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen.

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

I, VIVIEN IRENE COULSON, declare:

1. That I am a citizen of the United Kingdom of Great Britain and Northern Ireland, residing at 96 Langley Road, Watford, Hertfordshire, WD1 3PJ;
2. That I am well acquainted with the German and English languages;
3. That the attached is a true translation into the English language of the certified copy of Swiss Patent Application No. 1195/98 filed 02.06.1998;
4. That I believe that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements are made with the knowledge that wilful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such wilful false statements may jeopardise the validity of the patent application in the United States of America or any patent issuing thereon.

Declared this 24th day of November 2000

V.I. Coulson.

V.I. COULSON

THIS PAGE BLANK (USPTO)

SWISS CONFEDERATION

Certificate

The accompanying documents agree with the original technical supporting documents of the Patent application for Switzerland and Liechtenstein indicated on the following page.

Switzerland and the Principality of Liechtenstein form a single area of protection. Protection can therefore be requested only for the two countries jointly.

Bern, 10th March 1999

Seal of the Federal Institute
for Intellectual Property

Federal Institute for Intellectual Property
Patent Administration

(signature)

U. Kohler

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Patent Application No. 1998 1195/98

FILING CERTIFICATE (Art. 46 para. 5 PatV)

The Federal Institute for Intellectual Property certifies the receipt of the Swiss Patent Application detailed below.

Title :

Organic compounds.

Patent Applicant:

Novartis AG

Schwarzwaldallee 215

4058 Basle

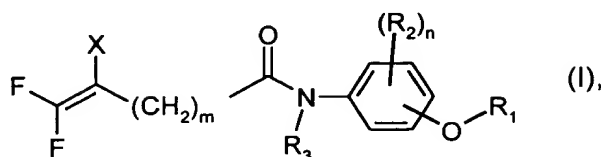
Date of Application: 02.06.1998

Probable classes: A01N, C07C

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Organic compounds

The present invention relates to a compound of formula



wherein

R_1 is halo- C_1 - C_6 alkyl; halo- C_2 - C_6 alkenyl; or halo- C_3 - C_6 alkynyl;

R_2 is halogen, nitro, cyano, C_1 - C_{10} alkyl, C_2 - C_6 alkenyl, C_2 - C_6 alkynyl, C_3 - C_8 cycloalkyl, C_1 - C_6 alkoxy, C_3 - C_6 alkenyloxy, halo- C_1 - C_{10} alkyl, halo- C_2 - C_6 alkenyl, halo- C_1 - C_6 alkoxy, C_3 - C_6 alkynyloxy, C_1 - C_4 alkylthio, di(C_1 - C_4 -alkyl)amine in which the two alkyl groups are independent of one another; aryl, aryloxy, arylthio, or substituted aryl, aryloxy or arylthio;

R_3 is hydrogen or unsubstituted or substituted C_1 - C_{10} alkyl; or benzyl in which the phenyl ring is unsubstituted or monosubstituted by a substituent selected from the group consisting of nitro, halogen, $-\text{CF}_3$, $-\text{CN}$ and C_1 - C_4 alkyl;

m is 1, 3, 5, 7 or 9;

n is 0, 1, 2, 3 or 4; and

X is hydrogen, fluorine or methyl;

in free form or in salt form,

with the proviso that m may not be 1 when X and R_3 are hydrogen, n is 0 and $-\text{O-R}_1$ is 4-trifluoromethoxy;

to a process for the preparation of such compounds and to the use of such compounds, to pesticidal compositions in which the active ingredient is selected from those compounds, in free form or in an agrochemically suitable salt form, to a method of preparing such compositions and to the use of such compositions, to plant propagation material treated with such compositions, and to a method of controlling pests.

Some halovinylcarboxylic acid derivatives are proposed in the literature as active ingredients in pesticides. The biological properties of those known compounds are not entirely satisfactory in the area of pest control, however, for which reason there is a need to provide further compounds having pest-controlling properties, especially for the control of insects.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

and representatives of the order Acarina. This problem is solved in accordance with the invention by the provision of the present compounds of formula (I).

The compounds of formula (I) are capable of forming salts with bases. Suitable salts with bases are, for example, metal salts, such as alkali metal or alkaline earth metal salts, e.g. sodium, potassium or magnesium salts, or salts with ammonia or an organic amine, such as morpholine, piperidine, pyrrolidine, a mono-, di- or tri-lower alkylamine, e.g. ethyl-, diethyl-, triethyl- or dimethyl-propyl-amine, or a mono-, di- or tri-hydroxy-lower alkylamine, e.g. mono-, di- or tri-ethanolamine. Within the scope of the invention, preference is given to salts that are advantageous from an agrochemical standpoint, but the invention also includes other salts, which are used, for example, in the isolation or purification of free compounds of formula (I) or agrochemically suitable salts thereof. The expression "compounds of formula (I)" is accordingly to be understood hereinbefore and hereinafter as meaning both the free compounds of formula (I) and salts thereof. In each case the free form is preferred.

The general terms used hereinbefore and hereinafter have the meanings given below unless defined otherwise.

Halogen - as a group *per se* and as a structural element of other groups and compounds, such as haloalkyl, halocycloalkyl, haloalkenyl, haloalkynyl and haloalkoxy, - is fluorine, chlorine, bromine or iodine, especially fluorine, chlorine or bromine, more especially fluorine or chlorine, especially chlorine.

Unless defined otherwise, carbon-containing groups and compounds each contain from 1 up to and including 20, preferably from 1 up to and including 18, especially from 1 up to and including 10, more especially from 1 up to and including 6, very especially from 1 up to and including 4, more especially from 1 up to and including 3, especially 1 or 2, carbon atoms, with methyl being especially preferred.

Alkyl - as a group *per se* and as a structural element of other groups and compounds, such as, for example, haloalkyl, alkoxy, alkoxyalkyl, haloalkoxy, alkoxycarbonyl, alkylthio, haloalkylthio, alkylsulfonyl and alkylsulfonyloxy - is, in each case with due consideration being given to the number of carbon atoms present in the group or compound in question, either straight-chain, e.g. methyl, ethyl, n-propyl, n-butyl, n-hexyl, n-octyl, n-decyl, n-dodecyl,

THIS PAGE BLANK (USPTO)

n-hexadecyl or n-octadecyl, or branched, e.g. isopropyl, isobutyl, sec-butyl, tert-butyl, isopentyl, neopentyl or isohexyl.

Alkenyl and alkynyl - as groups *per se* and as structural elements of other groups and compounds, such as haloalkenyl, haloalkynyl, alkenyloxy, haloalkenyloxy, alkynyloxy or haloalkynyloxy - are straight-chain or branched and each contains two unsaturated carbon-carbon bonds or, preferably, one unsaturated carbon-carbon bond. The following may be mentioned by way of example: vinyl, prop-2-en-1-yl, 2-methylprop-2-en-1-yl, but-2-en-1-yl, but-3-en-1-yl, prop-2-yn-1-yl, but-2-yn-1-yl and but-3-yn-1-yl.

Cycloalkyl - as a group *per se* and as a structural element of other groups and compounds, such as, for example, alkyl - is cyclopropyl, cyclobutyl, cyclopentyl, cyclohexyl, cycloheptyl or cyclooctyl. Cyclopropyl, cyclopentyl and cyclohexyl are preferred.

Halo-substituted carbon-containing groups and compounds, such as haloalkyl and haloalkoxy, may be partially halogenated or perhalogenated, and in the case of polyhalogenation the halogen substituents may be identical or different. Examples of haloalkyl - as a group *per se* and as a structural element of other groups and compounds, such as haloalkoxy, - are methyl mono- to tri-substituted by fluorine, chlorine and/or bromine, such as CHF_2 , CF_3 or CH_2Cl ; ethyl mono- to penta-substituted by fluorine, chlorine and/or bromine, such as CH_2CF_3 , CF_2CF_3 , CF_2CCl_3 , CF_2CHCl_2 , CF_2CHF_2 , CF_2CFCl_2 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, CF_2CHBr_2 , CF_2CHClF , CF_2CHBrF or CClFCHClF ; propyl or isopropyl mono- to hepta-substituted by fluorine, chlorine and/or bromine, such as $\text{CH}_2\text{CHBrCH}_2\text{Br}$, $\text{CF}_2\text{CHF}_2\text{CF}_3$, $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, $\text{CH}(\text{CF}_3)_2$ or $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$; and butyl mono- to nona-substituted by fluorine, chlorine and/or bromine, or an isomer thereof, such as $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CHF}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_2(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$ or $\text{CH}_2(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$.

Aryl is phenyl or naphthyl, with preference being given to phenyl.

The following are preferred embodiments within the scope of the invention:

a) a compound of formula (I) wherein R_1 is halo- C_1 - C_3 alkyl or halo- C_3 - C_6 alkenyl; preferably halo- C_1 - C_2 alkyl, especially 2-chloro-1,1,2-trifluoroethyl or 1,1,2,2-tetrafluoroethyl; especially in the 4-position;

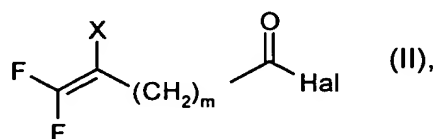
THIS PAGE BLANK (USPTO)

- b) a compound of formula (I) wherein R_2 is halogen or C_1 - C_4 alkyl, especially fluorine, chlorine, methyl or isopropyl; more especially methyl or isopropyl; preferably in the 2-position;
- c) a compound of formula (I) wherein m is 3;
- d) a compound of formula (I) wherein n is 0, 1, 2 or 3; preferably 0, 1 or 2; especially 0 or 1, more especially 1;
- e) a compound of formula (I) wherein R_3 is hydrogen or C_1 - C_4 alkyl, especially hydrogen;
- f) a compound of formula (I) wherein X is hydrogen or fluorine, especially hydrogen.

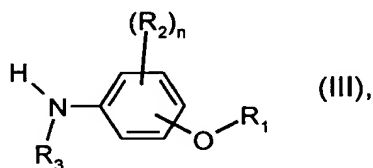
Special preference is given within the scope of the invention to the compounds of formula (I) listed in Tables 1 and 2.

The invention relates also to a process for the preparation of compounds of formula (I), in free form or in salt form, which, for example, comprises

- a) reacting a compound of formula

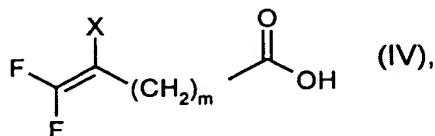


wherein X and m are as defined for formula (I) and Hal is halogen, preferably chlorine or bromine, where appropriate in an inert solvent and in the presence of an acid-binding agent, with a compound of formula



wherein R_1 , R_2 , R_3 and n are as defined for formula (I), or, optionally, with a salt thereof, or

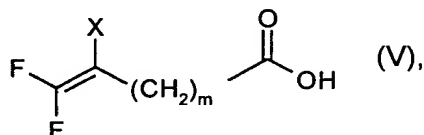
- b) reacting a compound of formula



THIS PAGE BLANK (USPTO)

wherein X and m are as defined for formula (I), where appropriate in the presence of a condensation agent or a water-removing agent, with a compound of formula (III) or with a salt thereof; or

c) reacting a compound of formula



wherein X and m are as defined for formula (I), with a compound of formula (III) or with a salt thereof;

and/or, if desired, converting a compound of formula (I) obtainable according to the process or in another manner, in free form or in salt form, into a different compound of formula (I), separating a mixture of isomers obtainable according to the process and isolating the desired isomer, and/or converting a free compound of formula (I) obtainable according to the process or in another manner into a salt or converting a salt of a compound of formula (I) obtainable according to the process or in another manner into the free compound of formula (I) or into a different salt.

The starting materials of formulae (II), (III), (IV) and (V) mentioned hereinbefore and hereinafter used for the preparation of the compounds of formula (I) in free form or in salt form are known or can be prepared according to methods known *per se*.

The reactions described hereinbefore and hereinafter are carried out in a manner known *per se*, for example in the absence or, where appropriate, in the presence, of a suitable solvent or diluent or a mixture thereof, the reaction being carried out as required with cooling, at room temperature or with heating, for example in a temperature range of approximately from -80°C to the boiling temperature of the reaction mixture, preferably from approximately -20°C to approximately +150°C, and, if necessary, in a closed vessel, under pressure, in an inert gas atmosphere and/or under anhydrous conditions. Especially advantageous reaction conditions may be found in the Examples.

The reaction of process a) is preferably carried out in an inert, hydroxy-group-free solvent in the presence of an organic base, such as, for example, pyridine, 4-dimethylaminopyridine,

THIS PAGE BLANK (USPTO)

4-pyrrolidinopyridine, lutidine, collidine, trialkylamine, N,N-dialkylaniline, or in the presence of a bicyclic, non-nucleophilic base, such as 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO), 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-ene (DBN) or 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (1,5-5) (DBU). The reaction is generally carried out at temperatures of from -30°C to +70°C, preferably from -10°C to +50°C, and advantageously in the presence of an inert solvent or solvent mixture. Suitable solvents are, for example, aliphatic and aromatic hydrocarbons, such as benzene, toluene, xylenes, petroleum ether, hexane; halogenated hydrocarbons, such as chlorobenzene, methylene chloride, ethylene chloride, chloroform, carbon tetrachloride, tetrachloroethylene; ethers and ethereal compounds, such as dialkyl ethers (diethyl ether, diisopropyl ether, tert-butyl methyl ether etc.), anisole, dioxane, tetrahydrofuran; nitriles, such as acetonitrile, propionitrile; esters, such as ethyl acetate (acetic acid ethyl ester), propyl acetate or butyl acetate; ketones, such as acetone, diethyl ketone, methyl ethyl ketone or methyl isobutyl ketone; and mixtures of such solvents with one another. The reaction may, however, also be carried out in an excess of one of the above-mentioned bases, or instead of the base a second equivalent or a relatively large excess of the compound of formula (III) may be used. The reaction is carried out under the ambient pressure, although it may also be carried out at elevated or reduced pressure.

In process variant b), the reaction is advantageously carried out in the presence of a condensation agent, such as, for example, phosphorous acid dichloride phenyl ester, benzenephosphonic acid dichloride, 2,4,6-trichloro-s-triazine, carbonic acid diimidazolidine, a carbodiimide, such as dicyclohexylcarbodiimide (DCC), aluminium oxide, titanium tetrachloride, 2,2,4,4,6,6-hexachloro-1,3,5-triazatriphosphorin or chloroformic acid lower alkyl esters, such as isobutyl chloroformate. Advantageously, the reaction is carried out in the presence of an inert solvent or solvent mixture at temperatures of from -30°C to +70°C, preferably from -10°C to +50°C. The reaction is preferably carried out in the presence of a base, such as, for example, in the presence of an organic amine, such as a trialkylamine (trimethylamine, triethylamine, triisopropylamine or diisopropylethylamine), a pyridine (pyridine itself, 4-dimethylaminopyridine or 4-pyrrolidinopyridine), a morpholine (N-methylmorpholine) or an N,N-dialkylaniline (N,N-dimethylaniline or N-methyl-N-ethylaniline). Suitable solvents for the reaction are, for example, aliphatic and aromatic hydrocarbons, such as benzene, toluene, xylenes, petroleum ether, hexane; halogenated hydrocarbons, such as chlorobenzene, methylene chloride, ethylene chloride, chloroform, carbon

THIS PAGE BLANK (USPTO)

tetrachloride, tetrachloroethylene; ethers, such as dialkyl ethers (diethyl ether, diisopropyl ether, tert-butyl methyl ether etc.), anisole, dioxane, tetrahydrofuran; nitriles, such as acetonitrile, propionitrile; esters, such as ethyl acetate (acetic acid ethyl ester), propyl acetate or butyl acetate; and mixtures of such solvents with one another.

In process variant c), the reactions are advantageously carried out in the presence of an inert solvent or solvent mixture at temperatures of from 0° to +120°C, preferably from 50°C to +100°C. Suitable solvents are the same as those mentioned under variant a).

Compounds of formula (I) obtainable according to the process or in another manner may be converted in a manner known *per se* into different compounds of formula (I) by replacing one or more substituents of the starting compound of formula (I) by one or more other substituents according to the invention in customary manner.

Depending on the choice of the reaction conditions and starting materials suitable for the case in question, it is possible in a reaction step for only one substituent to be replaced by another substituent according to the invention, or it is possible for several substituents to be replaced by other substituents according to the invention in the same reaction step.

Salts of compounds of formula (I) can be prepared in a manner known *per se*. For example, salts of compounds of formula (I) with bases are obtained by treating the free compounds with a suitable base or with a suitable ion exchange reagent.

Salts of compounds of formula (I) can be converted into the free compounds of formula (I) in customary manner, for example by treatment with a suitable acid or with a suitable ion exchange reagent.

Salts of compounds of formula (I) can be converted into different salts of a compound of formula (I) in a manner known *per se*.

Depending on the procedure and on the reaction conditions, the compounds of formula (I) having salt-forming properties may be obtained in free form or in the form of salts.

The compounds of formula (I) in free form or in salt form may be in the form of one of the possible isomers or in the form of a mixture thereof; for example depending on the number of asymmetric carbon atoms occurring in the molecule and the absolute and relative

THIS PAGE BLANK (USPTO)

configuration thereof and/or depending on the configuration of non-aromatic double bonds occurring in the molecule, they may be in the form of pure isomers, such as antipodes and/or diastereoisomers, or in the form of mixtures of isomers, such as mixtures of enantiomers, e.g. racemates, mixtures of diastereoisomers or mixtures of racemates. The invention relates both to the pure isomers and to all possible mixtures of isomers and is to be interpreted as such hereinbefore and hereinafter, even if stereochemical details are not specifically mentioned in every case.

Mixtures of diastereoisomers, mixtures of racemates and mixtures of double-bond isomers of compounds of formula (I) in free form or in salt form, obtainable according to the process - depending on the starting materials and procedures chosen - or in another manner, can be separated in known manner into the pure diastereoisomers or racemates on the basis of the physicochemical differences between their constituents, for example by fractional crystallisation, distillation and/or chromatography.

Mixtures of enantiomers, such as racemates, obtainable in a corresponding manner can be resolved into the optical antipodes according to known methods, for example by recrystallisation from an optically active solvent, by chromatography on chiral adsorbents, for example high pressure liquid chromatography (HPLC) on acetyl cellulose, with the aid of suitable microorganisms, by cleavage with specific, immobilised enzymes, *via* the formation of inclusion compounds, for example using chiral crown ethers, in which case only one enantiomer is complexed, or by conversion into diastereoisomeric salts and separation of the mixture of diastereoisomers so obtained, for example on the basis of their different solubilities by means of fractional crystallisation, into the diastereoisomers from which the desired enantiomer can be freed by the action of suitable agents.

Apart from being obtained by separation of corresponding mixtures of isomers, it is also possible for pure diastereoisomers and enantiomers to be obtained according to the invention by generally known methods of diastereoselective or enantioselective synthesis, for example by carrying out the process according to the invention using starting materials that have correspondingly suitable stereochemistry.

Where the individual components have different biological activities, in each case it is advantageous to isolate or synthesise the biologically more active isomer, e.g. enantiomer or

THIS PAGE BLANK (USPTO)

diastereoisomer, or mixture of isomers, e.g. mixture of enantiomers or mixture of diastereoisomers.

The compounds of formula (I) in free form or in salt form may also be obtained in the form of their hydrates and/or may include other solvents, for example solvents that may have been used for the crystallisation of compounds that occur in solid form.

The invention relates to all those embodiments of the process according to which a compound obtainable as starting material or intermediate at any stage of the process is used as starting point and all or some of the remaining steps are carried out, or according to which a starting material is used in the form of a derivative or salt and/or a racemate or antipode or, especially, is formed under the reaction conditions.

In the process of the present invention the starting materials and intermediates used, each in free form or in salt form, are preferably those which result in the compounds of formula (I) described at the outset as being especially valuable or salts thereof.

The invention relates especially to the preparation process described in Example P1.

In the area of pest control, while being well tolerated by warm-blooded animals, fish and plants, the compounds of formula (I) according to the invention, even at low rates of concentration, are valuable preventive and/or curative active ingredients having a very advantageous biocidal spectrum. The compounds according to the invention are effective against all or individual development stages of normally sensitive animal pests and also resistant animal pests, such as insects or representatives of the order Acarina. The insecticidal or acaricidal action of the compounds according to the invention may manifest itself directly, that is to say in the death of the pests, which occurs immediately or only after some time, for example during moulting, or indirectly, for example in reduced oviposition and/or hatching rate, good activity corresponding to a mortality rate of at least 50 to 60 %.

The mentioned animal pests include, for example, those mentioned in European Patent Application EP-A-736 252. The pests mentioned therein are accordingly included in the subject of the present invention by reference.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

With the compounds according to the invention it is possible to control, that is to say inhibit or destroy, pests of the type mentioned that occur especially on plants, more especially on useful plants and ornamentals in agriculture, horticulture and forestry, or on parts of plants, such as fruit, blossom, leaves, stems, tubers or roots, while the parts of plants that grow later are also protected against those pests to some extent.

Target crops include especially cereals, such as wheat, barley, rye, oats, rice, maize and sorghum; beet, such as sugar beet and fodder beet; fruit, for example pomes, stone fruit and soft fruit, such as apples, pears, plums, peaches, almonds, cherries and berries, e.g. strawberries, raspberries and blackberries; leguminous fruits, such as beans, lentils, peas and soybeans; oil plants, such as rape, mustard, poppy, olives, sunflowers, coconut, castor oil plants, cocoa beans and groundnuts; cucurbitaceae, such as marrows, cucumbers and melons; fibre plants, such as cotton, flax, hemp and jute; citrus fruit, such as oranges, lemons, grapefruit and mandarins; vegetables, such as spinach, lettuce, asparagus, cabbages, carrots, onions, tomatoes, potatoes and paprika; lauraceae, such as avocados, cinnamon and camphor; and also tobacco, nuts, coffee, aubergines, sugar cane, tea, pepper, vines, hops, bananas, natural rubber plants and ornamentals.

The compounds according to the invention are suitable especially in the control of *Boophilus microplus*, *Nilaparvata lugens* and *Tetranychus urticae*, and preferably in the control of pests in vegetable, fruit and rice crops.

Further areas of use of the compounds according to the invention are the protection of stored goods and stocks and of materials and in the hygiene sector, especially the protection of domestic animals and livestock against pests of the type mentioned.

The invention accordingly relates also to pesticidal compositions, such as emulsifiable concentrates, suspension concentrates, directly sprayable or dilutable solutions, coatable pastes, dilute emulsions, wettable powders, soluble powders, dispersible powders, wettable powders, dusts, granules or encapsulations in polymeric substances, which comprise at least one of the compounds according to the invention, the type of formulation being chosen in accordance with the intended objectives and the prevailing circumstances.

THIS PAGE BLANK (USE)

The active ingredient is used in those compositions in pure form, a solid active ingredient being used, for example, in a specific particle size, or, preferably, together with - at least - one of the adjuvants customary in formulation technology, such as extenders, e.g. solvents or solid carriers, or surface-active compounds (surfactants).

Suitable formulation adjuvants are, for example, solid carriers, solvents, stabilisers, slow-release adjuvants, dyes and optionally surface-active substances (surfactants). Suitable carriers and adjuvants in this case include all substances customarily used in crop protection products, especially in products for controlling snails and slugs. Suitable adjuvants, such as solvents, solid carriers, surface-active compounds, non-ionic surfactants, cationic surfactants, anionic surfactants and further adjuvants in the compositions used in accordance with the invention are, for example, the same as those described in EP-A-736 252; they are included in the subject of the present invention by reference.

The compositions usually contain from 0.1 to 99 %, especially from 0.1 to 95 %, of active ingredient and from 1 to 99.9 %, especially from 5 to 99.9 %, of - at least - one solid or liquid adjuvant, it generally being possible for from 0 to 25 %, especially from 0.1 to 20 %, of the compositions to be surfactants (in each case percentages are by weight). Whereas commercial products will preferably be formulated as concentrates, the end user will normally employ dilute formulations which have considerably lower concentrations of active ingredient. Preferred formulations have especially the following compositions (% = percent by weight):

Emulsifiable concentrates:

active ingredient:	1 to 95%, preferably 5 to 20%
surfactant:	1 to 30%, preferably 10 to 20%
solvent:	5 to 98%, preferably 70 to 85%

Dusts:

active ingredient:	0.1 to 10%, preferably 0.1 to 1%
solid carrier:	99.9 to 90%, preferably 99.9 to 99%

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Suspension concentrates:

active ingredient:	5 to 75%, preferably 10 to 50%
water:	94 to 24%, preferably 88 to 30%
surfactant:	1 to 40%, preferably 2 to 30%

Wettable powders:

active ingredient:	0.5 to 90%, preferably 1 to 80%
surfactant:	0.5 to 20%, preferably 1 to 15%
solid carrier:	5 to 99%, preferably 15 to 98%

Granules:

active ingredient:	0.5 to 30%, preferably 3 to 15%
solid carrier:	99.5 to 70%, preferably 97 to 85%

The activity of the compositions according to the invention can be substantially broadened and adapted to prevailing circumstances by the addition of other insecticidal active ingredients. Examples of suitable additional active ingredients include, for example, representatives of the following classes of active ingredient: organophosphorus compounds, nitrophenols and derivatives, formamidines, acylureas, carbamates, pyrethroids, nitroenamines and derivatives, pyrroles, thioureas and derivatives, chlorinated hydrocarbons and *Bacillus thuringiensis* preparations. The compositions according to the invention may also comprise other solid or liquid adjuvants, such as stabilisers, for example vegetable oils or epoxidised vegetable oils (e.g. epoxidised coconut oil, rapeseed oil or soybean oil), antifoams, e.g. silicone oil, preservatives, viscosity regulators, binders and/or tackifiers, as well as fertilisers or other active ingredients for obtaining special effects, e.g. acaricides, bactericides, fungicides, nematocides, molluscicides or selective herbicides.

The compositions according to the invention are prepared in known manner: in the absence of adjuvants, for example, by grinding, sieving and/or compressing a solid active ingredient or active ingredient mixture, for example to a specific particle size, and, in the presence of at least one adjuvant, for example, by intimately mixing and/or grinding the active ingredient or active ingredient mixture with the adjuvant(s). The invention relates also to those methods of preparing the compositions according to the invention and to the use of compounds I in the preparation of such compositions.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

The invention relates also to the methods of applying the compositions, that is the methods of controlling pests of the type mentioned, such as spraying, atomising, dusting, coating, dressing, scattering or pouring, which are chosen in accordance with the intended objectives and the prevailing circumstances, and to the use of the compositions in the control of pests of the type mentioned. Typical rates of concentration are from 0.1 to 1000 ppm, preferably from 0.1 to 500 ppm, of active ingredient. The rates of application per hectare are generally from 1 to 2000 g of active ingredient per hectare, especially from 10 to 1000 g/ha, preferably from 20 to 600 g/ha.

A preferred method of application in the area of plant protection is application to the leaves of the plants (foliar application), the frequency and rate of application depending on the risk of infestation by the pest in question. The active ingredient may, however, also penetrate the plants through the root system (systemic action) as a result of impregnation of the locus of the plant with a liquid formulation or by incorporation of the active ingredient in solid form, for example in the form of granules, in the locus of the plants, for example in the soil (soil application). In the case of paddy rice crops, such granules may be applied in metered amounts to the flooded rice field.

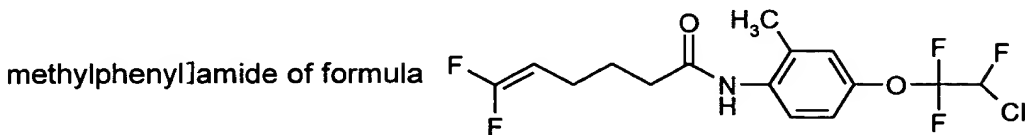
The compositions according to the invention are suitable also for the protection of plant propagation material, e.g. seed, such as fruit, tubers or grains, or plant cuttings, against animal pests. The propagation material may be treated with the composition before planting, for example seed may be dressed before sowing. The compounds according to the invention may also be applied to seed grains (coating) either by impregnating the grains with a liquid formulation or by coating them with a solid formulation. The composition may also be applied to the planting site when the propagation material is being planted, for example may be applied to the seed furrow during sowing. The invention relates also to that method of treating plant propagation material and to the plant propagation material so treated.

The following Examples serve to illustrate the invention but do not limit the invention. Temperatures are given in degrees Celsius, and solvent mixing ratios are quoted in parts by volume.

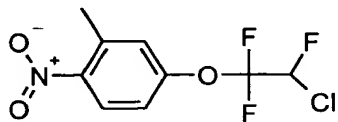
THIS PAGE BLANK (USPTO)

Preparation Examples

Example P1: Preparation of 6,6-difluorohex-5-enoic acid [4-(2-chloro-1,1,2-trifluoroethoxy)-2-methylphenyl]amide of formula

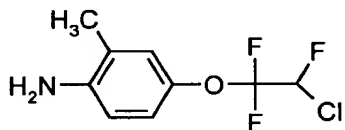


a) [4-(2-chloro-1,1,2-trifluoroethoxy)-2-methyl-1-nitrobenzene of formula



253.4 g of chlorotrifluoroethylene are introduced at room temperature into 157.8 g of 3-methyl-4-nitrophenol and 76.6 g of potassium hydroxide powder in 750 ml of dimethylformamide, in the course of which the temperature is not allowed to exceed 60°C. The reaction mixture is then poured into 4 litres of ice-water and extracted with toluene. After drying the toluene phase with sodium sulfate, the solvent is concentrated by evaporation, yielding 266 g of the title compound (oil).

b) [4-(2-Chloro-1,1,2-trifluoroethoxy)-2-methylphenyl]amine of formula



266.0 g of 4-(2-chloro-1,1,2-trifluoroethoxy)-2-methyl-1-nitrobenzene in dioxane are reacted with hydrogen, at room temperature, in the presence of 20 g of Raney nickel. After removal of the catalyst, the solvent is concentrated by evaporation and the residue is distilled under a high vacuum, yielding the title compound in the form of an oil.

c) 6,6-Difluorohex-5-enoic acid [4-(2-chloro-1,1,2-trifluoroethoxy)-2-methylphenyl]amide:

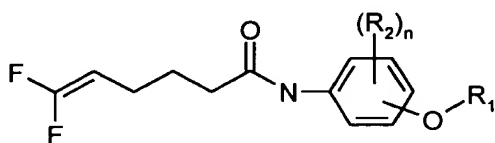
155.4 g of 6,6-difluorohex-5-enoic acid chloride are added dropwise to 204.5 g of [4-(2-chloro-1,1,2-trifluoroethoxy)-2-methylphenyl]amine, 142.5 ml of triethylamine and 5 g of N,N-dimethylaminopyridine stirred at room temperature in 2 litres of toluene; during the course of the addition, the temperature is maintained at approximately 20°C by cooling with ice. The reaction mixture is then stirred overnight at room temperature and washed once with sodium hydrogen carbonate solution and once with water, and the organic phase is dried over

THIS PAGE BLANK (USPTO)

sodium sulfate. After concentration of the solvent by evaporation, the reaction product is precipitated by the addition of hexane. After suction-filtering, the solid, brown filtration residue is taken up in ethyl acetate and purified on silica gel (eluant: ethyl acetate/hexane (1:1)). The title compound, having a melting point of 59 - 60°C (compound 1.1), is obtained.

Example P2: The further compounds of Tables 1 and 2 can be prepared in a manner analogous to that described above:

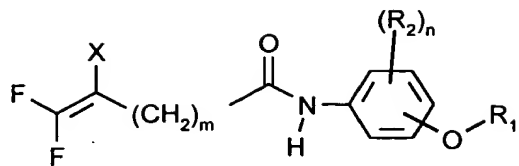
Table 1: Compounds of formula



Example No.	R ₁	(R ₂) _n	Phys. data
1.1	4-OCF ₂ CHClF	2-methyl	m.p.: 59-60°C
1.2	4-OCF ₂ CHFCF ₃	n = 0	m.p.: 82-83°C
1.3	4-OCF ₂ CHF ₂	n = 0	m.p.: 103-104°C
1.4	4-OCF ₂ CHF ₂	2-isopropyl	m.p.: 63-64°C
1.5	4-OCF ₂ CHF ₂	2-methyl	m.p.: 59-60°C
1.6	4-OCF ₃	n = 0	m.p.: 67-68°C
1.7	4-OCF ₂ CHF ₂	3,5-Cl ₂	m.p.: 69-70°C
1.8	4-OCHF ₂	2-methyl	m.p.: 53-54°C
1.9	4-OCF ₂ CHF ₂	3-methyl	oil
1.10	4-OCF ₂ CHClF	3,5-Cl ₂	m.p.: 53-54°C
1.11	4-OCF ₂ CHFCF ₃	3-Cl	m.p.: 53-54°C
1.12	4-OCF ₂ CHFCF ₃	2,5-F ₂	n _D ²³ : 1.4381
1.13	4-OCF ₂ CF ₂ CF ₃	2,5-Cl ₂	wax
1.14	4-OCF ₂ CHF ₂	3-Cl	m.p.: 52-53°C
1.15	4-OCHF ₂	3-Cl	oil
1.16	3-OCF ₃	n = 0	n _D ²³ : 1.4680
1.17	3-OCF ₂ CHF ₂	n = 0	n _D ²² : 1.4669
1.18	2-OCF ₃	n = 0	n _D ²³ : 1.4627
1.19	4-O-CH ₂ -CH=CHCl	3,5-Cl ₂	m.p.: 89-90°C

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Table 2: Compounds of formula



Example No.	X	M	O-R ₁	(R ₂) _n
2.1	H	3	4-OCHF ₂	n = 0
2.2	H	3	4-OCF ₃	2-methyl
2.3	H	3	4-OCCIF ₂	n = 0
2.4	H	3	4-OCCIF ₂	2-methyl
2.5	H	3	4-OCBrF ₂	n = 0
2.6	H	3	4-OCBrF ₂	2-methyl
2.7	H	3	4-OCF ₂ CHClF	2-isopropyl
2.8	H	3	4-OCF ₂ CHClF	3-methyl
2.9	H	3	4-OCF ₂ CHClF	2,3,5-F ₃
2.10	H	3	4-OCF ₂ CHF ₂	2,3,5-F ₃
2.11	H	3	4-OCBrF ₂	2,3,5-F ₃
2.12	H	3	4-OCBrF ₂	2-isopropyl
2.13	H	3	3-OCF ₂ CHClF	4-methyl
2.14	H	3	3-OCF ₂ CHF ₂	4-methyl
2.15	H	3	3-OCHF ₂	4-methyl
2.16	H	3	3-OCBrF ₂	4-methyl
2.17	H	3	3-OCF ₂ CHClF	4-Cl
2.18	H	3	3-OCF ₂ CHF ₂	4-Cl
2.19	H	3	3-OCF ₂ CHClF	4-Br
2.20	H	3	3-OCF ₂ CHF ₂	4-Br
2.21	H	3	3-OCF ₂ CHClF	n = 0
2.22	H	3	3-OCHF ₂	n = 0
2.23	H	3	2-OCF ₂ CHClF	n = 0
2.24	H	3	2-OCF ₂ CHF ₂	n = 0
2.25	H	3	3-OCBrF ₂	n = 0

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Example No.	X	M	O-R ₁	(R ₂) _n
2.26	methyl	3	4-OCF ₂ CHF ₂	n = 0
2.27	methyl	3	4-OCF ₂ CHF ₂	2-methyl
2.28	methyl	3	4-OCF ₂ CHF ₂	n = 0
2.29	methyl	3	4-OCF ₂ CHF ₂	2-methyl
2.30	methyl	3	4-OCF ₂ CHF ₂	2-isopropyl
2.31	methyl	3	4-OCBrF ₂	n = 0
2.32	methyl	3	4-OCBrF ₂	2-methyl
2.33	methyl	3	4-OCHF ₂	n = 0
2.34	methyl	3	4-OCHF ₂	2-methyl
2.35	F	3	4-OCF ₂ CHF ₂	n = 0
2.36	F	3	4-OCF ₂ CHF ₂	2-methyl
2.37	F	3	4-OCF ₂ CHF ₂	n = 0
2.38	F	3	4-OCF ₂ CHF ₂	2-methyl
2.39	F	3	4-OCF ₂ CHF ₂	2-isopropyl
2.40	F	3	4-OCBrF ₂	n = 0
2.41	F	3	4-OCBrF ₂	2-methyl
2.42	F	3	4-OCHF ₂	n = 0
2.43	F	3	4-OCHF ₂	2-methyl
2.44	H	5	4-OCF ₂ CHClF	n = 0
2.45	H	5	4-OCF ₂ CHClF	2-methyl
2.46	H	5	4-OCF ₂ CHClF	2-isopropyl
2.47	H	5	4-OCF ₂ CHF ₂	n = 0
2.48	H	5	4-OCF ₂ CHF ₂	2-methyl
2.49	H	5	4-OCHF ₂	n = 0
2.50	H	5	4-OCHF ₂	2-methyl
2.51	H	5	4-OCBrF ₂	n = 0
2.52	H	5	4-OCBrF ₂	2-methyl
2.53	H	5	4-OCF ₃	n = 0
2.54	H	5	4-OCF ₃	2-methyl
2.55	H	5	3-OCF ₂ CHClF	n = 0

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Example No.	X	M	O-R ₁	(R ₂) _n
2.56	H	5	3-OCF ₂ CHClF	4-methyl
2.57	H	5	3-OCF ₂ CHF ₂	n = 0
2.58	H	5	3-OCF ₂ CHF ₂	4-methyl
2.59	H	5	2-OCF ₂ CHClF	n = 0
2.60	H	5	2-OCF ₂ CHF ₂	n = 0
2.61	H	7	4-OCF ₂ CHClF	n = 0
2.62	H	7	4-OCF ₂ CHClF	2-methyl
2.63	H	7	4-OCF ₂ CHClF	2-isopropyl
2.64	H	7	4-OCF ₂ CHF ₂	n = 0
2.65	H	7	4-OCF ₂ CHF ₂	2-methyl
2.66	H	7	4-OCHF ₂	n = 0
2.67	H	7	4-OCHF ₂	2-methyl
2.68	H	7	4-OCBrF ₂	n = 0
2.69	H	7	4-OCBrF ₂	2-methyl
2.70	H	7	4-OCF ₃	n = 0
2.71	H	7	4-OCF ₃	2-methyl
2.72	H	7	3-OCF ₂ CHClF	n = 0
2.73	H	7	3-OCF ₂ CHClF	4-methyl
2.74	H	7	3-OCF ₂ CHF ₂	n = 0
2.75	H	7	3-OCF ₂ CHF ₂	4-methyl
2.76	H	7	2-OCF ₂ CHClF	n = 0
2.77	H	7	2-OCF ₂ CHF ₂	n = 0
2.78	H	9	4-OCF ₂ CHClF	n = 0
2.79	H	9	4-OCF ₂ CHClF	2-methyl
2.80	H	9	4-OCF ₂ CHClF	2-isopropyl
2.81	H	9	4-OCF ₂ CHF ₂	n = 0
2.82	H	9	4-OCF ₂ CHF ₂	2-methyl
2.83	H	9	4-OCHF ₂	n = 0
2.84	H	9	4-OCHF ₂	2-methyl
2.85	H	9	4-OCBrF ₂	n = 0

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Example No.	X	M	O-R ₁	(R ₂)n
2.86	H	9	4-OCBrF ₂	2-methyl
2.87	H	9	4-OCF ₃	n = 0
2.88	H	9	4-OCF ₃	2-methyl
2.89	H	9	3-OCF ₂ CHClF	n = 0
2.90	H	9	3-OCF ₂ CHClF	4-methyl
2.91	H	9	3-OCF ₂ CHF ₂	n = 0
2.92	H	9	3-OCF ₂ CHF ₂	4-methyl
2.93	H	9	2-OCF ₂ CHClF	n = 0
2.94	H	9	2-OCF ₂ CHF ₂	n = 0
2.95	H	1	4-OCF ₂ CHClF	n = 0
2.96	H	1	4-OCF ₂ CHClF	2-methyl
2.97	H	1	4-OCF ₂ CHClF	2-isopropyl
2.98	H	1	4-OCF ₂ CHF ₂	n = 0
2.99	H	1	4-OCF ₂ CHF ₂	2-methyl
2.100	H	1	4-OCHF ₂	n = 0
2.101	H	1	4-OCHF ₂	2-methyl
2.102	H	1	4-OCBrF ₂	n = 0
2.103	H	1	4-OCBrF ₂	2-methyl
2.104	H	1	4-OCF ₃	n = 0
2.105	H	1	4-OCF ₃	2-methyl
2.106	H	1	3-OCF ₂ CHClF	n = 0
2.107	H	1	3-OCF ₂ CHClF	4-methyl
2.108	H	1	3-OCF ₂ CHF ₂	n = 0
2.109	H	1	3-OCF ₂ CHF ₂	4-methyl
2.110	H	1	2-OCF ₂ CHClF	n = 0
2.111	H	1	2-OCF ₂ CHF ₂	n = 0
2.112	H	3	4-O-CH ₂ -CH=CHCl	n = 0
2.113	H	3	4-O-CH ₂ -CH=CHCl	2-CH ₃
2.114	H	3	4-O-CH ₂ -CH=CHCl	3-CH ₃
2.115	H	3	4-O-CH ₂ -CH=CHCl	2-isopropyl

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Example No.	X	M	O-R ₁	(R ₂) _n
2.116	H	3	4-O-CH ₂ -CH=CHCl	n = 0
2.117	H	3	4-O-CH ₂ -CH=CHCl	2-CH ₃
2.118	H	3	4-O-CH ₂ -CH=CHCl	3-CH ₃
2.119	H	3	4-O-CH ₂ -CH=CHCl	2-isopropyl
2.120	H	3	4-O-CH ₂ -CH=CHCl	3-Cl
2.121	H	3	4-O-CH ₂ -CH=CHCl	n = 0
2.122	H	3	4-O-CH ₂ -CH=CHCl	n = 0
2.123	H	3	4-O-CH ₂ -CH≡CHI	n = 0

Formulation Examples (% = percent by weight)

Example F1: Emulsifiable concentrates

	a)	b)	c)
active ingredient	25%	40%	50%
calcium dodecylbenzenesulfonate	5%	8%	6%
castor oil polyethylene glycol ether (36 mol of ethylene oxide)	5%	-	-
tributylphenol polyethylene glycol ether (30 mol of ethylene oxide)	-	12%	4%
cyclohexanone	-	15%	20%
xylene mixture	65%	25%	20%

Mixing together finely ground active ingredient and additives gives an emulsifiable concentrate which yields emulsions of the desired concentration on dilution with water.

Example F2: Solutions

	a)	b)	c)	d)
active ingredient	80%	10%	5%	95%
ethylene glycol monomethyl ether	20%	-	-	-
polyethylene glycol (MW 400)	-	70%	-	-
N-methylpyrrolid-2-one	-	20%	-	-
epoxidised coconut oil	-	-	1%	5%
petroleum fraction (boiling range: 160-190°)	-	-	94%	-

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Mixing together finely ground active ingredient and additives gives a solution which is suitable for use in the form of microdrops.

Example F3: Granules

	a)	b)	c)	d)
active ingredient	5%	10%	8%	21%
kaolin	94%	-	79%	54%
highly disperse silicic acid	1%	-	13%	7%
attapulgate	-	90%	-	18%

The active ingredient is dissolved in dichloromethane, the solution is applied to the carrier mixture by spraying and the solvent is evaporated off *in vacuo*.

Biological Examples

Example B1: Ovicidal action against *Heliothis virescens*

Egg deposits of *Heliothis virescens* on filter paper are immersed for a short time in an aqueous acetone test solution comprising 400 ppm of the test compound. After the test solution has dried, the eggs are incubated in petri dishes. 6 days later the percentage of eggs that have hatched is evaluated in comparison with untreated controls (% reduction in hatching rate).

The compounds from the Tables exhibit a good activity against *Heliothis virescens* in this test. In particular, compounds Nos. 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 1.6, 1.7, 1.8, 1.9, 1.10, 1.16, 1.17 and 1.18 are more than 80 % effective.

Example 2: *Nilaparvata lugens*

Rice plants are treated with an aqueous emulsion spray mixture comprising 400 ppm of the test compound. After the spray-coating has dried, the rice plants are populated with *Nilaparvata lugens* larvae in the 2nd and 3rd stages. The evaluation is carried out 21 days later. The percentage reduction in population (% activity) is determined by comparing the number of surviving cicadas on the treated plants with that on the untreated plants.

The compounds from the Tables exhibit a good activity against *Nilaparvata lugens* in this test. In particular, compounds 1.2, 1.4, 1.5, 1.8, 1.9, 1.11, 1.12 and 1.17 are more than 80 % effective.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Example 3: Action against *Diabrotica balteata* larvae

Maize seedlings are sprayed with an aqueous emulsion spray mixture comprising 400 ppm of the test compound. After the spray-coating has dried, the maize seedlings are populated with 10 *Diabrotica balteata* larvae in the second stage and then placed in a plastics container. The evaluation is carried out 6 days later. The percentage reduction in population (% activity) is determined by comparing the number of dead larvae on the treated plants with that on the untreated plants.

The compounds from the Tables exhibit a good activity against *Diabrotica balteata* in this test. In particular, compounds Nos. 1.1 to 1.18 are more than 80 % effective.

Example 4: Action against *Tetranychus urticae*

Young bean plants are populated with a mixed population of *Tetranychus urticae* and sprayed one day later with an aqueous emulsion spray mixture comprising 400 ppm of the test compound. The plants are then incubated for 6 days at 25°C and subsequently evaluated. The percentage reduction in population (% activity) is determined by comparing the number of dead eggs, larvae and adults on the treated plants with that on the untreated plants.

The compounds from the Tables exhibit a good activity against *Tetranychus urticae* in this test. In particular, compounds Nos. 1.1 to 1.13 and 1.17 are more than 80 % effective.

Example 5: Action against *Spodoptera littoralis* L1

Young soybean plants are sprayed with an aqueous emulsion spray mixture comprising 400 ppm of the test compound. After the spray-coating has dried, the soybean plants are populated with 10 caterpillars of *Spodoptera littoralis* in the third stage and then placed in a plastics container. The evaluation is carried out 3 days later. The percentage reduction in population and the percentage reduction in feeding damage (% activity) are determined by comparing the number of dead caterpillars and the feeding damage on the treated plants with that on the untreated plants.

The compounds from the Tables exhibit good activity against *Spodoptera littoralis* in this test. In particular, compounds 1.1 to 1.17 are more than 80 % effective.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Example 6: Action against Aphis craccivora

Pea seedlings are infested with Aphis craccivora, subsequently sprayed with a spray mixture comprising 400 ppm of the test compound and incubated at 20°C. The evaluation is carried out 3 and 6 days later. The percentage reduction in population (% activity) is determined by comparing the number of dead aphids on the treated plants with that on the untreated plants.

The compounds from Table 1 exhibit a good activity against Aphis craccivora in this test. In particular, compounds Nos. 1.1, 1.3, 1.4, 1.5, 1.8, 1.9 and 1.17 are more than 80 % effective.

Example 7: Systemic action against Myzus persicae

Pea seedlings are infested with Myzus persicae, and then placed with their roots in a spray mixture comprising 400 ppm of the test compound and incubated at 20°C. The evaluation is carried out 3 and 6 days later. The percentage reduction in population (% activity) is determined by comparing the number of dead aphids on the treated plants with that on the untreated plants.

The compounds from the Tables exhibit a good activity against Myzus persicae in this test. In particular, compound 1.3 is more than 80 % effective.

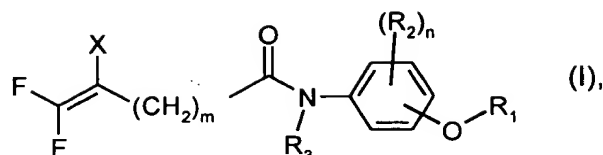
BEST AVAILABLE COPY
THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Patent Claims

1. A compound of formula



wherein

R₁ is halo-C₁-C₆alkyl; halo-C₂-C₆alkenyl; or halo-C₃-C₆alkynyl;

R₂ is halogen, nitro, cyano, C₁-C₁₀alkyl, C₂-C₆alkenyl, C₂-C₆alkynyl, C₃-C₈cycloalkyl, C₁-C₆alkoxy, C₃-C₆alkenyloxy, halo-C₁-C₁₀alkyl, halo-C₂-C₆alkenyl, halo-C₁-C₆alkoxy, C₃-C₆alkynyloxy, C₁-C₄alkylthio, di(C₁-C₄-alkyl)amine in which the two alkyl groups are independent of one another; aryl, aryloxy, arylthio, or substituted aryl, aryloxy or arylthio;

R₃ is hydrogen or unsubstituted or substituted C₁-C₁₀alkyl; or benzyl in which the phenyl ring is unsubstituted or monosubstituted by a substituent selected from the group consisting of nitro, halogen, -CF₃, -CN and C₁-C₄alkyl;

m is 1, 3, 5, 7 or 9;

n is 0, 1, 2, 3 or 4; and

X is hydrogen, fluorine or methyl;

in free form or in salt form,

with the proviso that m may not be 1 when X and R₃ are hydrogen, n is 0 and -O-R₁ is 4-trifluoromethoxy.

2. A compound according to claim 1 of formula (I) in free form.

3. A compound according to either claim 1 or claim 2 of formula (I), wherein R₁ is halo-C₁-C₃alkyl or halo-C₃-C₆alkenyl.

4. A compound according to any one of claims 1 to 3 of formula (I), wherein R₂ is halogen or C₁-C₄alkyl.

5. A compound according to any one of claims 1 to 4 of formula (I), wherein m is 3.

BEST AVAILABLE COPY
THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

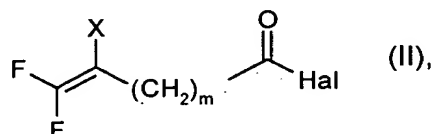
6. A compound according to any one of claims 1 to 5 of formula (I), wherein n is 0, 1, 2 or 3.

7. A compound according to any one of claims 1 to 6 of formula (I), wherein R₃ is hydrogen or C₁-C₄alkyl.

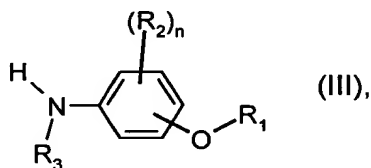
8. A compound according to any one of claims 1 to 7 of formula (I), wherein X is hydrogen or fluorine.

9. A process for the preparation of a compound of as described in claim 1, formula (I), in free form or in salt form, which comprises

a) reacting a compound of formula

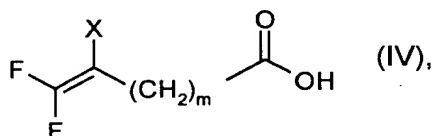


wherein X and m are as defined for formula (I) and Hal is halogen, with a compound of formula



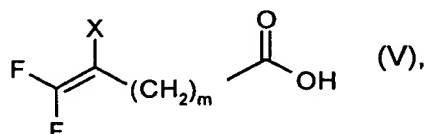
wherein R₁, R₂, R₃ and n are as defined for formula (I), or, optionally, with a salt thereof, or

b) reacting a compound of formula



wherein X and m are as defined for formula (I), with a compound of formula (III) or with a salt thereof; or

c) reacting a compound of formula



THIS PAGE BLANK (USPTO)
BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)

wherein X and m are as defined for formula (I), with a compound of formula (III) or with a salt thereof.

10. A pesticidal composition that comprises as active ingredient at least one compound according to any one of claims 1 to 8 of formula (I), in free form or, where applicable, in agrochemically suitable salt form, and at least one adjuvant.

11. A composition according to claim 10, which comprises seed as carrier material.

12. A method of preparing a composition as described in claim 10, which comprises intimately mixing the active ingredient with the adjuvant(s).

13. A method of controlling pests, which comprises applying as active ingredient to the pests or to the habitat thereof a compound according to any one of claims 1 to 8 of formula (I), in free form or, where applicable, in agrochemically suitable salt form.

14. A method according to claim 13, which comprises treating the plant propagation material or the planting site of the plant propagation material.

15. The use of a compound according to any one of claims 1 to 8 of formula (I), in free form or, where applicable, in agrochemically suitable salt form, in the preparation of a composition as described in claim 10.

16. The use of a composition as described in claim 10 in the control of pests.

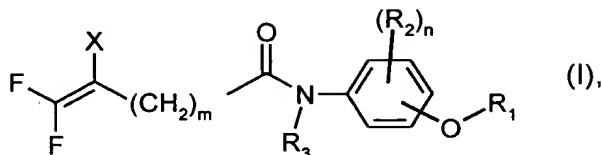
THIS PAGE BLANK (USPTO)
BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Abstract of the Disclosure

Organic compounds

There are described compounds of formula



wherein

R₁ is halo-C₁-C₆alkyl; halo-C₂-C₆alkenyl; or halo-C₃-C₆alkynyl;

R₂ is halogen, nitro, cyano, C₁-C₁₀alkyl, C₂-C₆alkenyl, C₂-C₆alkynyl, C₃-C₈cycloalkyl, C₁-C₆alkoxy, C₃-C₆alkenyloxy, halo-C₁-C₁₀alkyl, halo-C₂-C₆alkenyl, halo-C₁-C₆alkoxy, C₃-C₆alkynyloxy, C₁-C₄alkylthio, di(C₁-C₄-alkyl)amine in which the two alkyl groups are independent of one another; aryl, aryloxy, arylthio, or substituted aryl, aryloxy or arylthio;

R₃ is hydrogen or unsubstituted or substituted C₁-C₁₀alkyl; or benzyl in which the phenyl ring is unsubstituted or monosubstituted by a substituent selected from the group consisting of nitro, halogen, -CF₃, -CN and C₁-C₄alkyl;

m is 1, 3, 5, 7 or 9;

n is 0, 1, 2, 3 or 4; and

X is hydrogen, fluorine or methyl;

in free form or in salt form,

with the proviso that m may not be 1 when X and R₃ are hydrogen, n is 0 and -O-R₁ is 4-trifluoromethoxy;

a process for the preparation of such compounds and the use of such compounds, pesticidal compositions in which the active ingredient is selected from those compounds, in free form or in an agrochemically suitable salt form, a method of preparing such compositions and the use of such compositions, plant propagation material treated with such compositions, and a method of controlling pests.

THIS PAGE BLANK (USPTO)
THIS PAGE AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)